

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-4226

(P2004-4226A)

(43) 公開日 平成16年1月8日(2004.1.8)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

G03F 7/039

C08F 16/14

C08F 20/10

C08F 212/14

C08F 214/00

F1

G03F 7/039 G01

C08F 16/14

C08F 20/10

C08F 212/14

C08F 214/00

テーマコード(参考)

2H025

4J100

審査請求 未請求 請求項の数 3 OL (全 57 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-158821 (P2002-158821)

(22) 出願日 平成14年5月31日(2002.5.31)

(特許庁注: 以下のものは登録商標)  
テフロン

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平

(74) 代理人 100105474

弁理士 本多 弘徳

(74) 代理人 100108589

弁理士 市川 利光

(74) 代理人 100115107

弁理士 高松 猛

(74) 代理人 100090343

弁理士 栗宇 百合子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物

(57) 【要約】

【課題】 160nm以下、特にF<sub>2</sub>エキシマレーザー光(157nm)の露光光源の使用に好適なポジ型レジスト組成物を提供することであり、具体的には157nmの光源使用時に十分な透過性を示し、且つラインエッジラフネス、現像欠陥及びスカムが少ないポジ型レジスト組成物を提供することである。

【解決手段】 (A) 側鎖にノルボルネン構造を有する特定の繰り返し単位を有する、酸の作用によりアルカリ現像液への溶解性が増大する樹脂、及び

(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

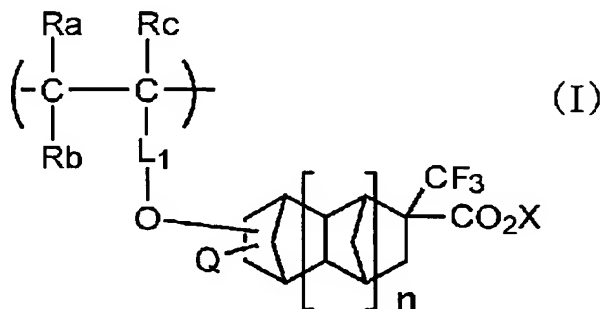
## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(A) 下記一般式 (I) で表される繰り返し単位を有する、酸の作用によりアルカリ現像液への溶解性が増大する樹脂、及び、

(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

## 【化 1】



一般式 (I) 中、

Ra、Rb及びRcは、各々独立に、水素原子、フッ素原子又はフルオロアルキル基を表す。

L<sub>1</sub>は、単結合又は2価の連結基を表す。

Xは、水素原子又は酸の作用により分解する基を表す。

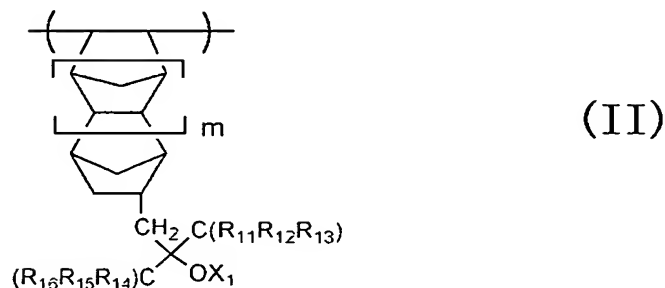
nは、0又は1を表す。

Qは、水素原子又は水酸基を表す。

## 【請求項 2】

(A) 成分の樹脂が、更に下記一般式 (II) ~ (IV) で表される繰り返し単位の群から選ばれる繰り返し単位の少なくとも1種を含有することを特徴とする請求項 1 に記載のポジ型レジスト組成物。

## 【化 2】



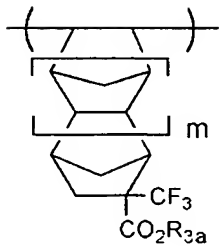
一般式 (II) 中、

R<sub>11</sub> ~ R<sub>16</sub>は、各々独立に、水素原子、フッ素原子又はフルオロアルキル基を表す。但し、R<sub>11</sub> ~ R<sub>16</sub>の少なくとも一つは水素原子ではない。

X<sub>1</sub>は、水素原子又は酸の作用により分解する基を表す。

mは、0又は1を表す。

## 【化 3】



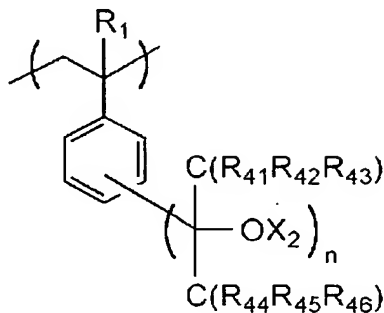
(III)

一般式 ( I I I ) 中、

$R_{3a}$  は、水素原子又は酸の作用により分解する基を表す。

$m$  は、0 又は 1 を表す。

## 【化 4】



(IV)

一般式 ( I V ) 中、

$R_1$  は、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、シアノ基又はトリフルオロメチル基を表す。

$R_{41} \sim R_{46}$  は、各々独立に、水素原子、フッ素原子又はフルオロアルキル基を表す。但し、 $R_{41} \sim R_{46}$  はの少なくとも一つは水素原子ではない。

$X_2$  は、水素原子又は酸の作用により分解する基を表す。

$n$  は、1 ～ 5 の整数を示す。 $n$  が 2 以上である場合に、2 つ以上ある  $R_{41} \sim R_{46}$  及び  $X_2$  は、同じでも異なってもよい。

## 【請求項 3】

一般式 ( I ) 中の  $R_c$  が、フッ素原子又はトリフルオロメチル基であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のポジ型レジスト組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、超 L S I、高容量マイクロチップの製造などのマイクロリソグラフィープロセスや、その他のフォトファブリケーションプロセスに好適に用いられるポジ型レジスト組成物に関するものである。更に詳しくは、160nm 以下の真空紫外光をを使用して高精細化したパターンを形成し得るポジ型レジスト組成物に関するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術】

集積回路はその集積度を益々高めており、超 L S I などの半導体基板の製造においては、クォーターミクロン以下の線幅から成る超微細パターンの加工が必要とされるようになってきた。パターンの微細化を図る手段の一つとして、レジストのパターン形成の際に使用される露光光源の短波長化が知られている。

## 【0003】

例えば 64M ビットまでの集積度の半導体素子の製造には、現在まで高圧水銀灯の i 線 (

365 nm) が光源として使用されてきた。この光源に対応するポジ型レジストとしては、ノボラック樹脂と感光物としてのナフトキノンジアジド化合物を含む組成物が、数多く開発され、0.3  $\mu$ m 程度までの線幅の加工においては十分な成果をおさめてきた。また256 Mビット以上集積度の半導体素子の製造には、i 線に代わり KrF エキシマレーザー光 (248 nm) が露光光源として採用されてきた。

更に1 Gビット以上の集積度の半導体製造を目的として、近年より短波長の光源である ArF エキシマレーザー光 (193 nm) の使用、更には0.1  $\mu$ m 以下のパターンを形成する為に F2 エキシマレーザー光 (157 nm) の使用が検討されている。

#### 【0004】

これら光源の短波長化に合わせ、レジスト材料の構成成分及びその化合物構造も大きく変化している。

KrF エキシマレーザー光による露光用のレジスト組成物として、248 nm 領域での吸収の小さいポリ(ヒドロキシステレン)を基本骨格とし酸分解基で保護した樹脂を主成分として用い、遠紫外光の照射で酸を発生する化合物(光酸発生剤)を組み合わせた組成物、所謂化学増幅型レジストが開発されてきた。

#### 【0005】

また、ArF エキシマレーザー光 (193 nm) 露光用のレジスト組成物として、193 nm に吸収を持たない脂環式構造をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した酸分解性樹脂を使用した化学増幅型レジストが開発されてきている。

#### 【0006】

F2 エキシマレーザー光 (157 nm) に対しては、上記脂環型樹脂においても157 nm 領域の吸収が大きく、目的とする0.1  $\mu$ m 以下のパターンを得るには不十分であることが判明し、これに対し、フッ素原子(パーフルオロ構造)を導入した樹脂が157 nm に十分な透明性を有することが Proc. SPIE, Vol. 3678, 13頁(1999)にて報告され、有効なフッ素樹脂の構造が Proc. SPIE, Vol. 3999, 330頁(2000)、同357頁(2000)、同365頁(2000)、WO-00/17712号等に提案され、フッ素含有樹脂を含有するレジスト組成物の検討がなされてきている。

#### 【0007】

しかしながら、F2 エキシマレーザー光露光用のフッ素樹脂を含有するレジスト組成物は、ラインエッジラフネス、現像欠陥、現像残渣(スカム)などに問題があり、これらの点の解決が望まれていた。

ラインエッジラフネスとは、レジストの特性に起因して、レジストのラインパターンと基板界面のエッジが、ライン方向と垂直な方向に不規則に変動した形状を呈することを言う。このパターンを真上から観察するとエッジが凸凹(±数 nm ~ 数十 nm 程度)に見える。この凸凹は、エッチング工程により基板に転写されるため、凸凹が大きいと電気特性不良を引き起こし、歩留まりを低下させることになる。

#### 【0008】

##### 【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、160 nm 以下、特に F2 エキシマレーザー光 (157 nm) の露光光源の使用に好適なポジ型レジスト組成物を提供することであり、具体的には157 nm の光源使用時に十分な透過性を示し、且つラインエッジラフネス、現像欠陥及びスカムが少ないポジ型レジスト組成物を提供することである。

#### 【0009】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記諸特性に留意し鋭意検討した結果、本発明の目的が以下の特定の組成物によって達成されることを見出し、本発明に到達した。

即ち、本発明は下記構成である。

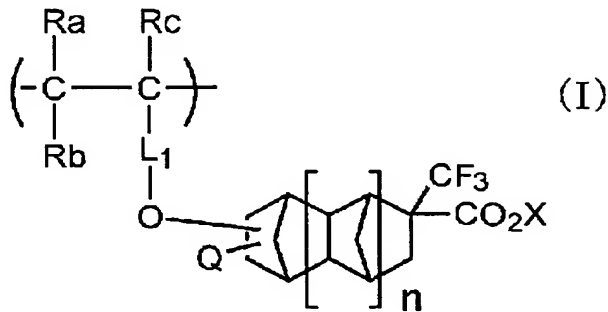
#### 【0010】

(1) (A) 下記一般式 (I) で表される繰り返し単位を有する、酸の作用によりアル

カリ現像液への溶解性が増大する樹脂、及び  
 (B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物  
 を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【0011】

【化5】



【0012】

一般式 (I) 中、

Ra、Rb及びRcは、各々独立に、水素原子、フッ素原子又はフルオロアルキル基を表す。

L1は、単結合又は2価の連結基を表す。

Xは、水素原子又は酸の作用により分解する基を表す。

nは、0又は1を表す。

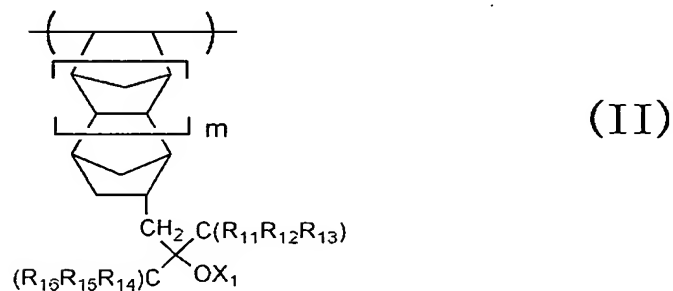
Qは、水素原子又は水酸基を表す。

【0013】

(2) (A) 成分の樹脂が、更に下記一般式 (II) ~ (IV) で表される繰り返し単位の群から選ばれる繰り返し単位の少なくとも1種を含有することを特徴とする上記 (1) に記載のポジ型レジスト組成物。

【0014】

【化6】



【0015】

一般式 (II) 中、

R11~R16は、各々独立に、水素原子、フッ素原子又はフルオロアルキル基を表す。

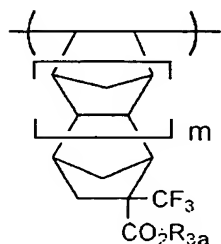
但し、R11~R16の少なくとも一つは水素原子ではない。

X1は、水素原子又は酸の作用により分解する基を表す。

mは、0又は1を表す。

【0016】

【化7】



(III)

【0017】

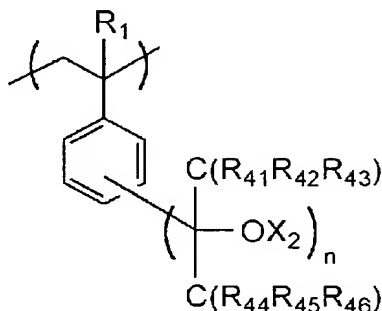
一般式 (III) 中、

R<sub>3a</sub> は、水素原子又は酸の作用により分解する基を表す。

m は、0 又は 1 を表す。

【0018】

【化8】



(IV)

【0019】

一般式 (IV) 中、

R<sub>1</sub> は、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、シアノ基又はトリフルオロメチル基を表す。R<sub>41</sub> ~ R<sub>46</sub> は、各々独立に、水素原子、フッ素原子又はフルオロアルキル基を表す。但し、R<sub>41</sub> ~ R<sub>46</sub> の少なくとも一つは水素原子ではない。X<sub>2</sub> は、水素原子又は酸の作用により分解する基を表す。n は、1 ~ 5 の整数を示す。n が 2 以上である場合に、2 つ以上ある R<sub>41</sub> ~ R<sub>46</sub> 及び X<sub>2</sub> は、同じでも異なってもよい。

【0020】

(3) 一般式 (I) 中の R<sub>c</sub> が、フッ素原子又はトリフルオロメチル基であることを特徴とする上記 (1) 又は (2) に記載のポジ型レジスト組成物。

【0021】

更に好ましい態様として下記の構成を挙げることができる。

(4) 一般式 (I) 中の L<sub>1</sub> が、カルボニル基、エチレン基又は単結合であることを特徴とする上記 (1) ~ (3) のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0022】

(5) 一般式 (III) 中の R<sub>3a</sub> の酸の作用により分解する基が、脂環基を有する 3 級アルキル基であることを特徴とする上記 (1) ~ (4) のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0023】

(6) (A) 成分の樹脂が、重量平均分子量が 3000 ~ 30000 で、且つ分子量分散度が 1.1 ~ 1.5 であることを特徴とする上記 (1) ~ (5) のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0024】

(7) (A) 成分の樹脂が、ラジカル重合法によって得られたポリマーから、分子量の低い成分を除去する操作を経て得られたものであることを特徴とする上記(1)～(6)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0025】

(8) (A) 成分の樹脂が、リビング重合法によって得られたものであることを特徴とする上記(1)～(6)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0026】

(9) (A) 成分の樹脂が、ラジカル重合開始剤の存在下でモノマーをラジカル重合させている際に、更にモノマーを連続的若しくは断続的に加える滴下重合法によって得られたものであることを特徴とする上記(1)～(6)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0027】

(10) (B) 活性光線又は放射線の照射により、酸を発生する化合物として、(B1) 活性光線又は放射線の照射により、有機スルホン酸を発生する化合物を含有することを特徴とする上記(1)～(9)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0028】

(11) (B) 活性光線又は放射線の照射により、酸を発生する化合物として、更に、(B2) 活性光線又は放射線の照射により、カルボン酸を発生する化合物を含有することを特徴とする上記(10)に記載のポジ型レジスト組成物。

【0029】

(12) (C) 溶剤として、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類と、プロピレングリコールモノアルキルエーテル類又は乳酸アルキル類とを含有することを特徴とする上記(1)～(11)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0030】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

[1] (A) 前記一般式(1)で表される繰返し単位を含有する、酸の作用によりアルカリ現像液への溶解性が増大する樹脂

本発明のポジ型レジスト組成物は、前記一般式(1)で表される繰返し単位を有する、酸の作用によりアルカリ現像液への溶解性が増大する樹脂(以下、「樹脂(A)」ともいう)を含有する。

【0031】

一般式(1)中、 $R_a$ 、 $R_b$ 及び $R_c$ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子又はフルオロアルキル基を表す。 $L_1$ は、単結合又は2価の連結基を表す。 $X$ は、水素原子又は酸の作用により分解する基を表す。 $n$ は、0又は1を表す。 $Q$ は、水素原子又は水酸基を表す。

【0032】

$R_a$ 、 $R_b$ 、 $R_c$ のフルオロアルキル基とは、少なくとも1つの水素原子がフルオロ化されたアルキル基をいい、炭素数1～6個のものが好ましく、炭素数1～3個のものが更に好ましい。フルオロアルキル基の具体例としては、例えば、トリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、フルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2-フルオロエチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、3-フルオロプロピル基等を挙げることができる。特に好ましいものはトリフルオロメチル基である。

$R_a$ 、 $R_b$ 、 $R_c$ のフルオロアルキル基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、塩素原子、臭素原子、沃素原子等を挙げることができる。

【0033】

$X$ の酸の作用により分解する基(以下、「酸分解性基」ともいう)としては、例えば—C( $R_{36}$ )( $R_{37}$ )( $R_{38}$ )、—C( $R_{36}$ )( $R_{37}$ )(OR<sub>39</sub>)、—COO—C( $R_{36}$ )( $R_{37}$ )( $R_{38}$ )、—C( $R_{01}$ )( $R_{02}$ )(OR<sub>39</sub>)、—C( $R$

01) (R02) COO-C (R36) (R37) (R38) 等が挙げられる。

R36～R39は、各々独立に、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアラルキル基又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。R36とR39とは、互いに結合して環を形成してもよい。

R01、R02は、各々独立に、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアラルキル基又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。

【0034】

R36～R39、R01及びR02のアルキル基としては、炭素数1～8個のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基等を挙げることができる。

R36～R39、R01及びR02のシクロアルキル基としては、単環型でもよく、多環型でのよい。単環型としては、炭素数3～8個のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロブチル基、シクロオクチル基等を挙げることができる。多環型としては、炭素数6～20個のシクロアルキル基が好ましく、例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、 $\alpha$ -ピネル基、トリシクロデカニル基、テトシクロドデシル基、アンドロスタニル基等を挙げることができる。尚、シクロアルキル基中の炭素原子の一部が、酸素原子等のヘテロ原子によって置換されていてもよい。

R36～R39、R01及びR02のアリール基としては、炭素数6～10個のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基、ナフチル基、アントリル基、9, 10-ジメトキシアントリル基等を挙げることができる。

R36～R39、R01及びR02のアラルキル基としては、炭素数7～12のアラルキル基が好ましく、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等を挙げることができる。

R36～R39、R01及びR02のアルケニル基としては、炭素数2～8個のアルケニル基が好ましく、例えば、ビニル基、アリル基、ブテニル基、シクロヘキセニル基等を挙げることができる。

R36～R39、R01及びR02が有していてもよい置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、アルコキシ基、チオエーテル基、アシル基、アシロキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基等を挙げることができる。

【0035】

酸分解性基の好ましい具体例としては、1-アルコキシ-1-エトキシ基、1-アルコキシ-1-メトキシ基、テトラヒドロピラニル基等のアセタール基、t-アルキルオキシカルボニル基、エトキシメチル基、メトキシエトキシメチル基、t-アルキルカルボニルメチル基等が好ましく挙げられる。

【0036】

L1の2価の連結基としては、例えば、カルボニル基、アルキレン基、カルボニルオキシアルキレン基等が挙げられる。アルキレン基及びカルボニルオキシアルキレン基のアルキレン基としては、炭素数1～6個の直鎖、分岐または環状のものが挙げられる。具体的にはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、シクロヘキシレン基等が挙げられる。L1として好ましくは、単結合、カルボニル基、エチレン基である。

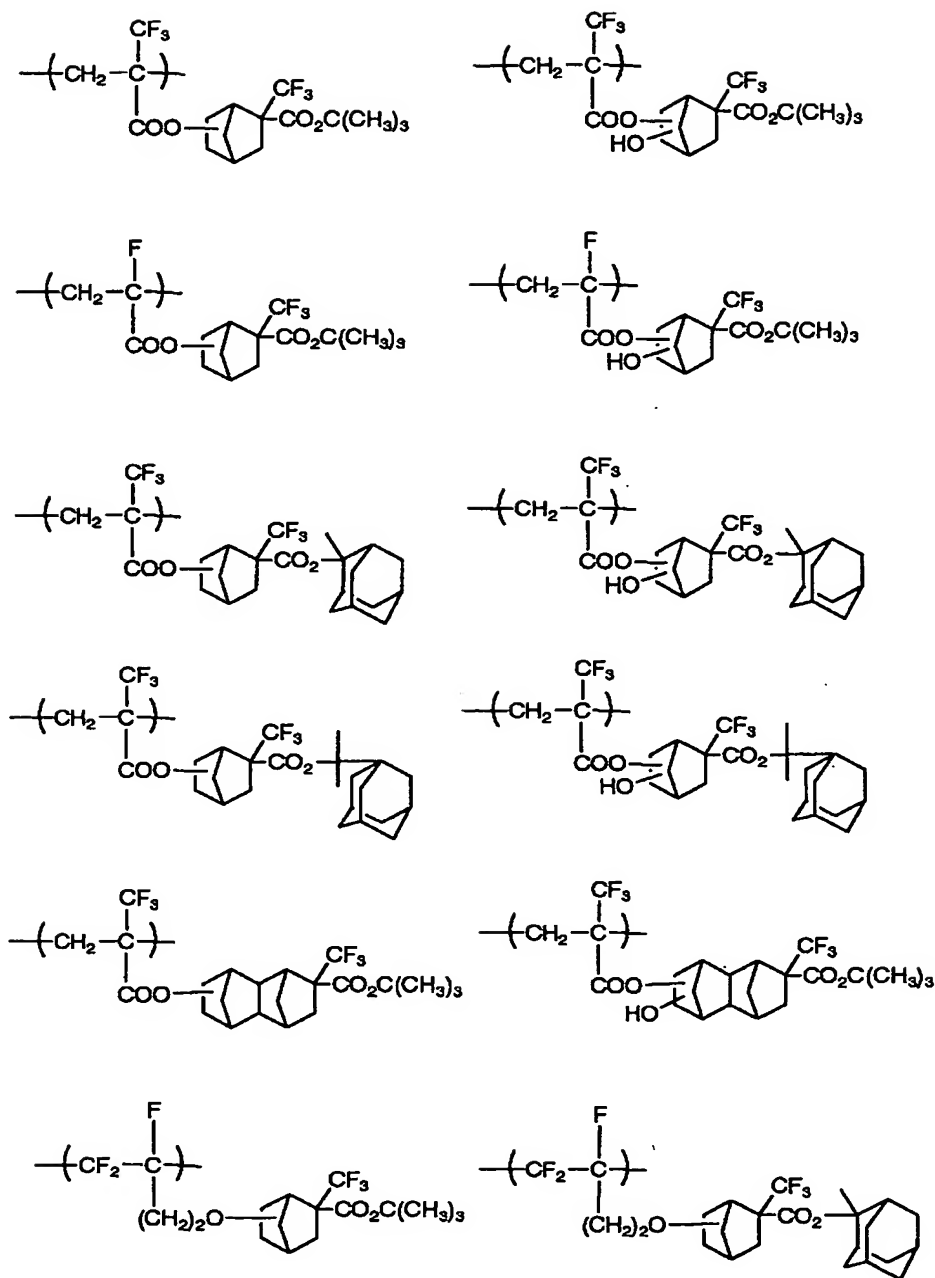
【0037】

以下、一般式(I)で表される繰り返し単位の好ましい具体例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0038】



## 【化 9】



## 【0039】

樹脂 (A) は、更に前記一般式 (I I) ~ (I V) で表される繰り返し単位の群から選ばれる少なくとも1種の繰り返し単位を含有することが好ましい。

## 【0040】

一般式 (I I) 中、 $R_{11} \sim R_{16}$  は、各々独立に、水素原子、フッ素原子又はフルオロアルキル基を表す。但し、 $R_{11} \sim R_{16}$  の少なくとも一つは水素原子ではない。 $X_1$  は、水素原子又は酸の作用により分解する基を表す。 $m$  は、0 又は 1 を表す。

$R_{11} \sim R_{16}$  のフルオロアルキル基としては、一般式 (I) に於ける  $R_a \sim R_c$  としてのフルオロアルキル基と同様のものを挙げる事ができる。

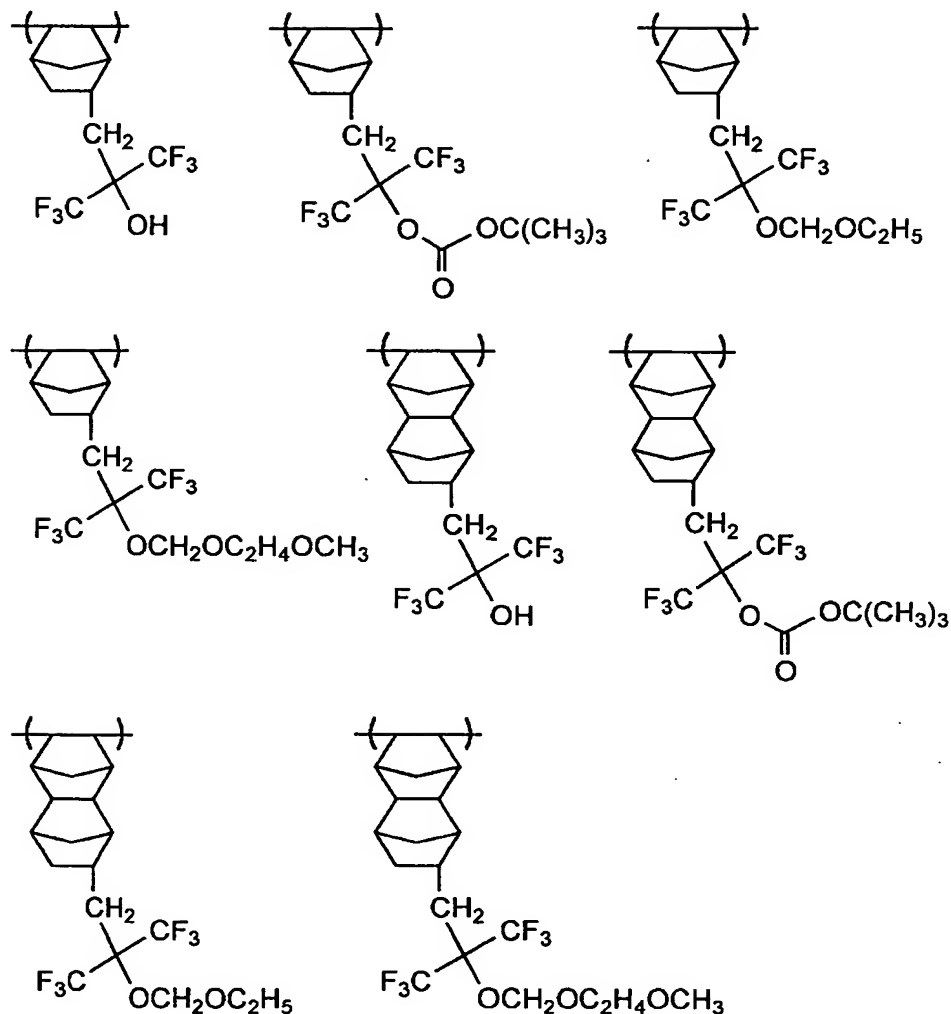
$X_1$  の酸の作用により分解する基としては、一般式 (I) に於ける  $X$  の酸の作用により分解する基と同様のものを挙げる事ができる。

## 【0041】

以下、一般式 (I I) で表される繰返し単位の好ましい具体例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0042】

【化10】



【0043】

一般式 (I I I) 中、 $R_{3a}$  は、水素原子又は酸の作用により分解する基を表す。 $m$  は、0 又は 1 を表す。

【0044】

$R_{3a}$  の酸の作用により分解する基としては、例えば  $-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$  等が挙げられる。

$R_{36} \sim R_{39}$  は、各々独立に、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアラルキル基又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。 $R_{36}$  と  $R_{39}$  とは、互いに結合して環を形成してもよい。

【0045】

$R_{36} \sim R_{39}$  のアルキル基としては、炭素数 1 ～ 8 個のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基等を挙げることができる。

$R_{36} \sim R_{39}$  のシクロアルキル基としては、単環型でもよく、多環型でのよい。単環型としては、炭素数 3 ～ 8 個のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロブチル基、シクロオクチル基等を挙げるこ

とができる。多環型としては、炭素数6～20個のシクロアルキル基が好ましく、例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、 $\alpha$ -ピネル基、トリシクロデカニル基、テトシクロドデシル基、アンドロスタニル基等を挙げることができる。尚、シクロアルキル基中の炭素原子の一部が、酸素原子等のヘテロ原子によって置換されていてもよい。

R36～R39のアリール基としては、炭素数6～10個のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基、ナフチル基、アントリル基、9, 10-ジメトキシアントリル基等を挙げることができる。

R36～R39のアラルキル基としては、炭素数7～12のアラルキル基が好ましく、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等を挙げることができる。

R36～R39のアルケニル基としては、炭素数2～8個のアルケニル基が好ましく、例えば、ビニル基、アリル基、ブテニル基、シクロヘキセニル基等を挙げることができる。

R36～R39が有していてもよい置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、アルコキシ基、チオエーテル基、アシル基、アシロキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基等を挙げることができる。

#### 【0046】

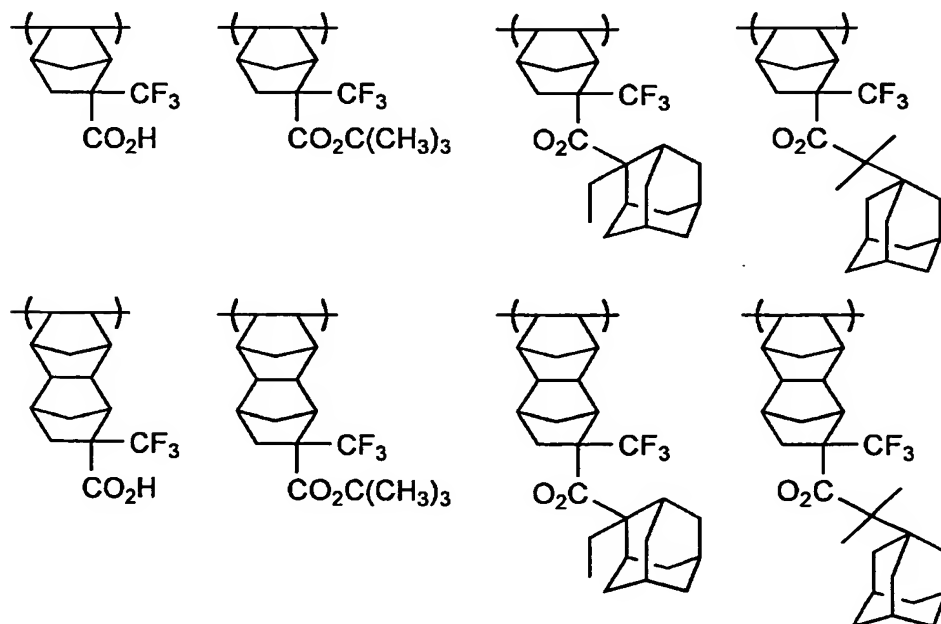
酸の作用により分解する基の好ましい具体例としては、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、1-アルキル-1-シクロヘキシル基、2-アルキル-2-アダマンチル基、2-アダマンチル-2-プロピル基、2-(4-メチルシクロヘキシル)-2-プロピル基等の第3級アルキル基、1-アルコキシ-1-エトキシ基、1-アルコキシ-1-メトキシ基、テトラヒドロピラニル基等のアセタール基、*t*-アルキルカルボニルメチル基等が好ましく挙げられる。酸の作用により分解する基としては、第3級アルキル基がより好ましく、脂環式環を有する第3級アルキル基が特に好ましい。

#### 【0047】

以下、一般式(III)で表される繰返し単位の好ましい具体例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

#### 【0048】

#### 【化11】



#### 【0049】

一般式 (I V) 中、 $R_1$  は、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、シアノ基又はトリフルオロメチル基を表す。 $R_{41} \sim R_{46}$  は、各々独立に、水素原子、フッ素原子又はフルオロアルキル基を表す。但し、 $R_{41} \sim R_{43}$  の少なくとも一つは水素原子ではない。 $X_2$  は、水素原子又は酸の作用により分解する基を表す。 $n$  は、1～5の整数を示す。 $n$  が2以上である場合に、2つ以上ある  $R_{41} \sim R_{46}$  及び  $X_2$  は、同じでも異なってもよい。

【0050】

$R_{41} \sim R_{46}$  のフルオロアルキル基としては、一般式 (I) に於ける  $R_a \sim R_c$  としてのフルオロアルキル基と同様のものを挙げることができる。

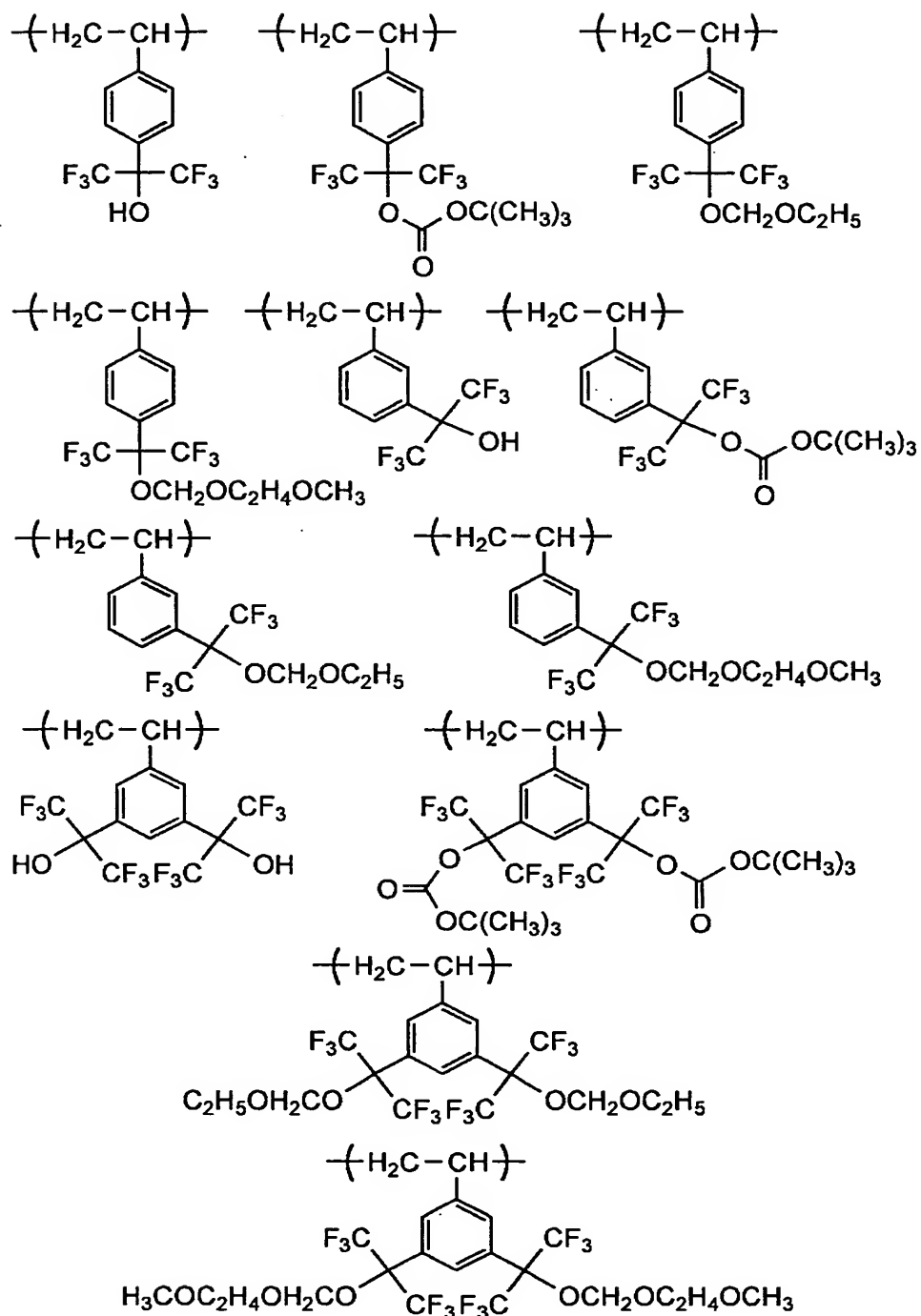
$X_2$  の酸の作用により分解する基としては、一般式 (I) に於ける  $X$  の酸の作用により分解する基と同様のものを挙げることができる。

【0051】

以下、一般式 (I V) で表される繰り返し単位の好ましい具体例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0052】

【化12】



## 【 0 0 5 3 】

樹脂 (A) は、上記の繰り返し単位以外に、他の重合性モノマーを重合させてもよい。併用することができる共重合モノマーとしては、例えば、アクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、スチレン類、クロトン酸エステル類、マレイン酸あるいはフマル酸のジアルキルエステル類、無水マレイン酸、マレイミド類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル、 $\text{C(R}_{101a})$  ( $\text{R}_{102a}$ ) =  $\text{C(R}_{103a})$  ( $\text{R}_{104a}$ ) (式中、 $\text{R}_{101a} \sim \text{R}_{104a}$  は、同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子又はハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基 (好ましくは炭素数 1 ~ 10 個) を表す) 等を挙げることができ、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、無水マレイン酸、マレイミド、N-ヒドロキシマレイミド、N-(t-ブトキ

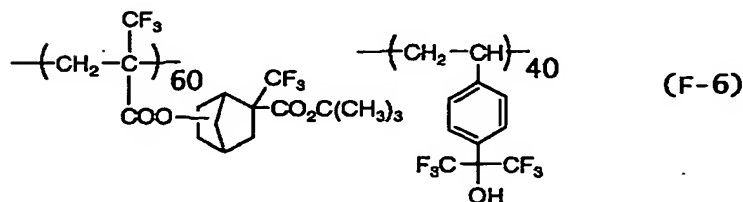
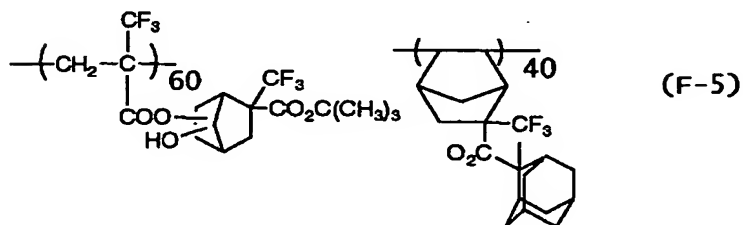
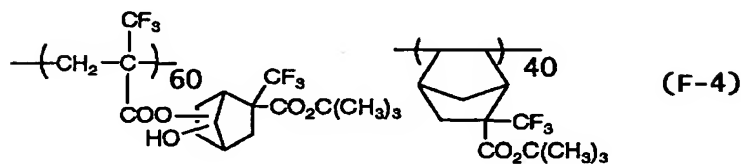
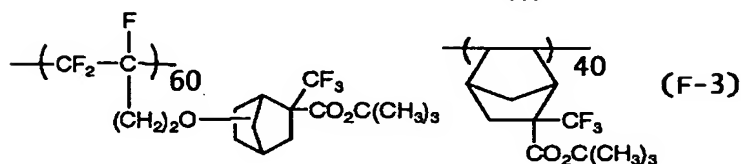
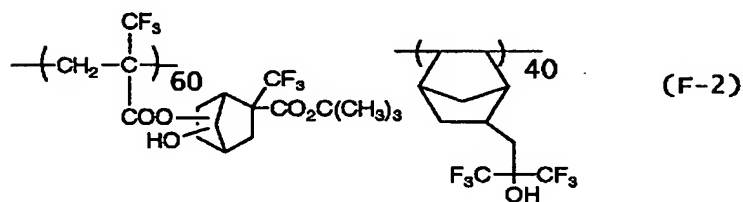
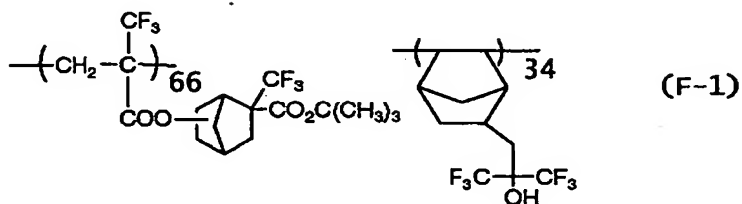
シカルボニルオキシ) -マレイミド、 $C(R_{101a})(R_{102a})=C(R_{103a})(R_{104a})$  が特に好ましい。その他、一般的には共重合可能である付加重合性不飽和化合物であればよい。

【0054】

以下、樹脂(A)の好ましい具体例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0055】

【化13】



【0056】

樹脂(A)に於いて、一般式(I)で表される繰り返し単位の含量は、10~90モル%とすることが好ましく、20~80モル%とすることがより好ましい。

樹脂(A)に於いて、一般式(II)~(IV)で表される繰り返し単位の含量は、20

～60モル%とすることが好ましく、25～50モル%とすることがより好ましい。

【0057】

樹脂(A)に於いて、酸の作用により分解する基を有する繰返し単位の含量は、15～50モル%とすることが好ましく、20～40モル%とすることがより好ましい。

樹脂(A)は、酸の作用により分解する基が酸の作用により分解してヒドロキシル基、カルボキシル基等の親水性基が形成されることにより、酸の作用によりアルカリ現像液への溶解性が増大する。

【0058】

樹脂(A)の分子量は、重量平均で2000～50000が好ましく、さらに好ましくは3000～30000である。分子量が低すぎるとレジストの耐熱性が低下し、高すぎると現像液への溶解性が悪くなり、感度、解像力の悪化をもたらす。

樹脂(A)の分子量分散度( $M_w/M_n$ )は、1.0～3.0とすることが好ましく、さらに好ましくは1.1～2.0であり、特に好ましくは1.1～1.5である。分子量分散度を下げる方法としては、通常のラジカル重合で得られたポリマーを、良溶剤に溶かしたのち、貧溶剤を添加して分子量の低い成分を除去する方法、あるいはリビングラジカル重合法などのリビング重合法による方法があり、いずれも好適に使用できる。

リビングラジカル重合法としてはジョージらのニトロキシドを用いる方法、金属錯体を用いる澤本やマチャウフスキーらの方法など、いずれも用いることができる。

またパターンのラフネスが良化するという観点から、上記通常のラジカル重合法においては、滴下重合法(ラジカル重合開始剤の存在下でモノマーをラジカル重合させている際に、さらにモノマーを連続的または断続的に加えるラジカル重合の方法)の適用が好ましい。

滴下重合法においては、最初に反応容器に仕込むモノマーの種類および組成と、ラジカル重合進行中に後から添加するモノマーの種類および組成は同じであっても、異なっているも良い。

また重合開始剤についても後から添加するモノマーとともに更に追加していく方法を利用すると、未反応で残存するモノマーを低減できるので好ましい。

【0059】

樹脂(A)の添加量は、組成物の全固形分を基準として、一般的に50～99.5重量%、好ましくは80～99重量%、更に好ましくは90～98重量%の範囲で使用される。

【0060】

[2](B) 活性光線又は放射線の照射により、酸を発生する化合物

本発明のポジ型レジスト組成物は、活性光線又は放射線、特にF<sub>2</sub>エキシマレーザー光の照射により、酸を発生する化合物を含有する。

【0061】

活性光線又は放射線の照射により、酸を発生する化合物としては、一般に、活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物(酸発生剤)として使用されている化合物の中から選択することができる。

即ち、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光(400～200nmの紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、g線、h線、i線、KrFエキシマレーザー光)、ArFエキシマレーザー光、F<sub>2</sub>エキシマレーザー光、電子線、X線、分子線又はイオンビームにより酸を発生する化合物及びそれらの混合物から適宜選択して使用することができる。

【0062】

このような化合物としては、たとえば S. I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387 (1974)、T. S. Ballet al, Polymer, 21, 423 (1980)等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、同 Re 27,992号、特開平3-140140号等に記載のアンモニウム塩、D. C. Neck

er et al, *Macromolecules*, 17, 2468 (1984)、C. S. Wen et al, *Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct (1988)、米国特許第4, 069, 055号、同4, 069, 056号等に記載のホスホニウム塩、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10 (6), 1307 (1977)、*Chem. & Eng. News*, Nov. 28, p31 (1988)、欧州特許第104, 143号、同339, 049号、同第410, 201号、特開平2-150848号、特開平2-296514号等に記載のヨードニウム塩、J. V. Crivello et al, *Polymer J.* 17, 73 (1985)、J. V. Crivello et al, *J. Org. Chem.*, 43, 3055 (1978)、W. R. Watt et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 22, 1789 (1984)、J. V. Crivello et al, *Polymer Bull.*, 14, 279 (1985)、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 14 (5), 1141 (1981)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 2877 (1979)、欧州特許第370, 693号、同161, 811号、同410, 201号、同339, 049号、同233, 567号、同297, 443号、同297, 442号、米国特許第4, 933, 377号、同3, 902, 114号、同4, 760, 013号、同4, 734, 444号、同2, 833, 827号、獨国特許第2, 904, 626号、同3, 604, 580号、同3, 604, 581号等に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10 (6), 1307 (1977)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 1047 (1979)等に記載のセレノニウム塩、C. S. Wen et al, *Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct (1988)等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、米国特許第3, 905, 815号、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号等に記載の有機ハロゲン化合物、K. Meier et al, *J. Rad. Curing*, 13 (4), 26 (1986)、T. P. Gill et al, *Inorg. Chem.*, 19, 3007 (1980)、D. Astruc, *Acc. Chem. Res.*, 19 (12), 377 (1986)、特開平2-161445号等に記載の有機金属／有機ハロゲン化物、S. Hayase et al, *J. Polymer Sci.*, 25, 753 (1987)、E. Reichenmanis et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 23, 1 (1985)、Q. Q. Zhu et al, *J. Photochem.*, 36, 85, 39, 317 (1987)、B. Amit et al, *Tetrahedron Lett.*, (24) 2205 (1973)、D. H. R. Barton et al, *J. Chem. Soc.*, 3571 (1965)、P. M. Collins et al, *J. Chem. Soc., Perkin I*, 1695 (1975)、M. Rudinstein et al, *Tetrahedron Lett.*, (17), 1445 (1975)、J. W. Walker et al, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 7170 (1988)、S. C. Busman et al, *J. Imaging Technol.*, 11 (4), 191 (1985)、H. M. Houlihan et al, *Macromolecules*, 21, 2001 (1988)、P. M. Collins et al, *J. Chem. So*



c., Chem. Commun., 532 (1972)、S. Hayase et al., Macromolecules, 18, 1799 (1985)、E. Reichmanis et al., J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol., 130 (6)、F. M. Houlihan et al., Macromolecules, 21, 2001 (1988)、欧州特許第0290,750号、同046,083号、同156,535号、同271,851号、同0,388,343号、米国特許第3,901,710号、同4,181,531号、特開昭60-198538号、特開昭53-133022号等に記載のオーニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、M. TUNOOKA et al., Polymer Preprints Japan, 35 (8)、G. Berner et al., J. Rad. Curing, 13 (4)、W. J. Mijse et al., Coating Technol., 55 (697), 45 (1983)、Akzo、H. Adachi et al., Polymer Preprints, Japan, 37 (3)、欧州特許第0199,672号、同84515号、同044,115号、同618,564号、同0101,122号、米国特許第4,371,605号、同4,431,774号、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、特開平3-140109号等に記載のイミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544号等に記載のジスルホン化合物等を挙げることができる。

#### 【0063】

本発明に於いては、活性光線又は放射線の照射により、酸を発生する化合物として、活性光線又は放射線の照射により有機スルホン酸を発生する化合物(A1)が好ましい。

活性光線又は放射線の照射により有機スルホン酸を発生する化合物(A1)としては、活性光線又は放射線の照射によりフッ素含有スルホン酸を発生する化合物(A1a)と、活性光線又は放射線の照射によりフッ素非含有スルホン酸を発生する化合物(A1b)とを挙げることができる。

#### 【0064】

本発明に於いては、活性光線又は放射線の照射により有機スルホン酸を発生する化合物(A1)と共に、活性光線又は放射線の照射により分解してカルボン酸を発生する化合物(A2)を使用することが好ましい。

活性光線又は放射線の照射により分解してカルボン酸を発生する化合物(A2)としては、活性光線又は放射線の照射により分解してフッ素含有カルボン酸を発生する化合物(A2a)と、活性光線又は放射線の照射により分解してフッ素非含有カルボン酸を発生する化合物(A2b)とを挙げることができる。

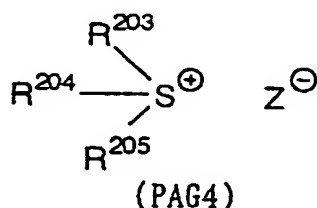
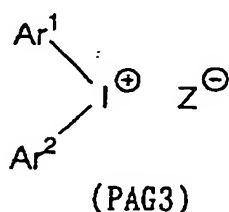
#### 【0065】

(A1a) 活性光線又は放射線の照射によりフッ素含有スルホン酸を発生する化合物

活性光線又は放射線の照射によりフッ素含有スルホン酸を発生する化合物としては、例えば、下記の一般式(PAG3)で表されるヨードニウム塩、または一般式(PAG4)で表されるスルホニウム塩を挙げることができる。

#### 【0066】

【化14】



#### 【0067】

式中、 $Ar_1$ 、 $Ar_2$ は、各々独立に、置換もしくは未置換のアリール基を示す。 $R_{203}$ 、 $R_{204}$ 、 $R_{205}$ は、各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。

$Z^-$ は、少なくとも1つのフッ素原子を有するスルホン酸アニオンを示す。

また $R_{203}$ 、 $R_{204}$ 、 $R_{205}$ のうちの2つおよび $Ar_1$ 、 $Ar_2$ はそれぞれの単結合または置換基を介して結合してもよい。

【0068】

$Ar_1$ 、 $Ar_2$ 、 $R_{203}$ 、 $R_{204}$ 、 $R_{205}$ としてのアリール基としては、好ましくは、炭素数6～14のアリール基、アルキル基としては、好ましくは炭素数1～8のアルキル基である。

好ましい置換基としては、アリール基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数1～8のアルキル基、炭素数2～9のアルコシカルボニル基、炭素数2～9のアルキルカルボニルアミノ基、ニトロ基、カルボキシル基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子及びフェニルチオ基であり、アルキル基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数5～14のアリール基、炭素数6～15のアリールカルボニル基、カルボキシル基及びハロゲン原子を挙げることができる。

【0069】

$Z^-$ のスルホン酸アニオンとしては、好ましくは、少なくとも1つのフッ素原子を有する炭素数1～20の脂肪族炭化水素及び炭素数5～20の芳香族炭化水素を挙げることができる。これらは置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、炭素数1～10のフッ素置換していてもよいアルコキシ基、炭素数2～11のフッ素置換していてもよいアルコシカルボニル基、フェニルアミノ基、フェニルカルボニル基、ハロゲン原子、水酸基を挙げることができる。芳香族炭化水素に対しては、さらに炭素数1～15のアルキル基を挙げることができる。

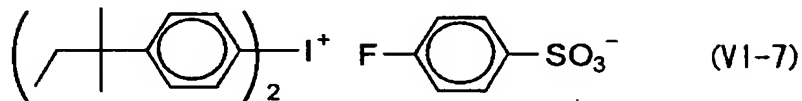
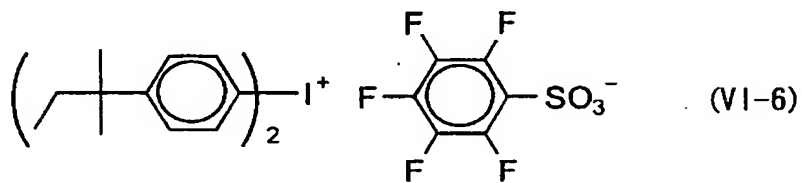
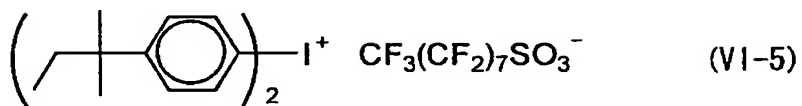
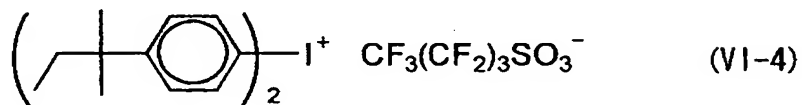
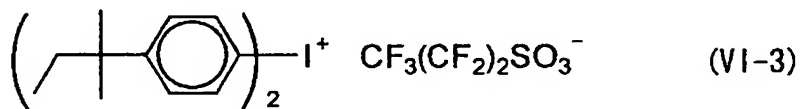
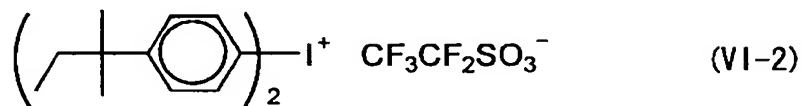
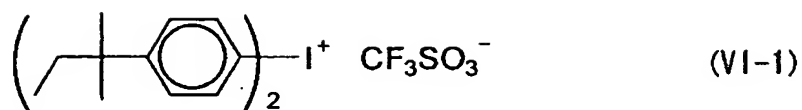
尚、脂肪族スルホン酸アニオンについては、特に、フッ素原子をスルホン酸の $\alpha$ 炭素原子上に有するアニオンは、酸強度が高く、フッ素原子を有さないアニオンに対して容易に塩交換を行う傾向にある。また、パーフルオロ脂肪族スルホン酸は更に酸強度が高い。

【0070】

以下に具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

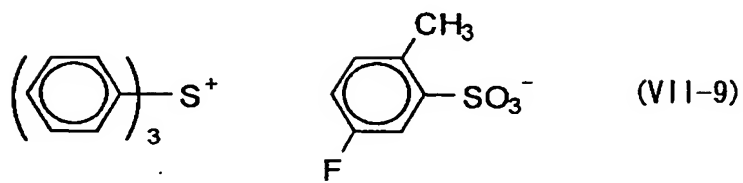
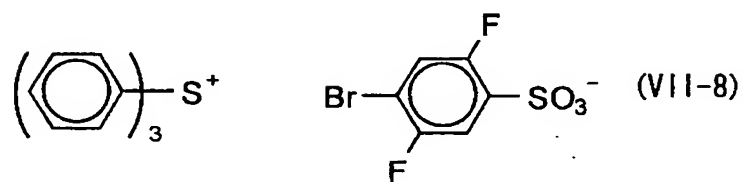
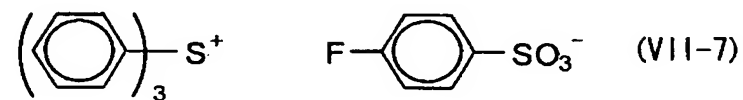
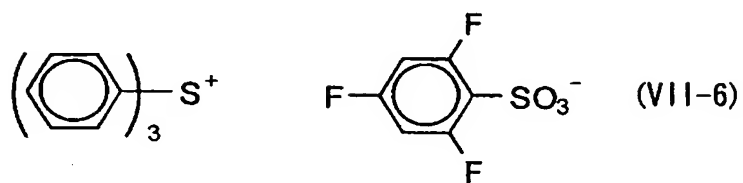
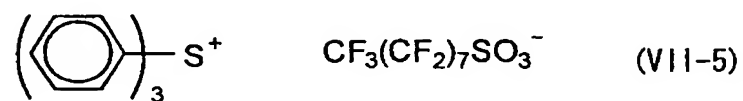
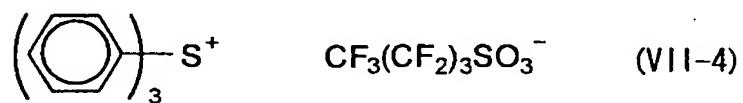
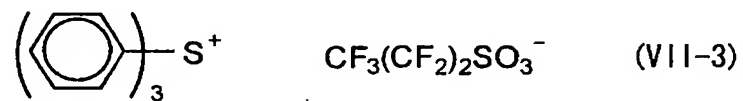
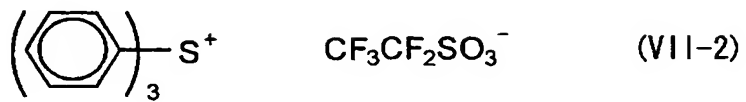
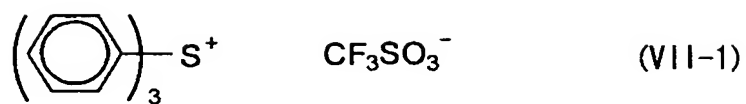
【0071】

【化15】



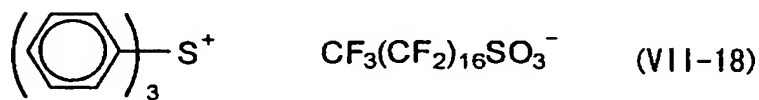
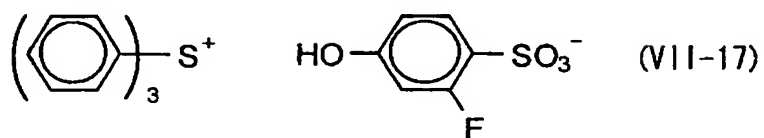
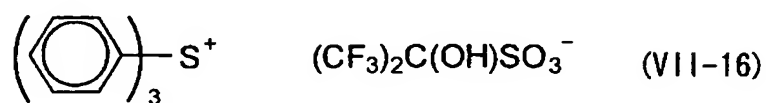
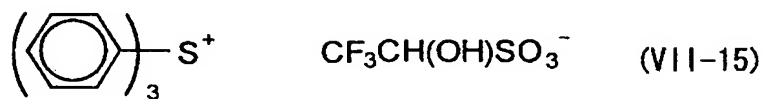
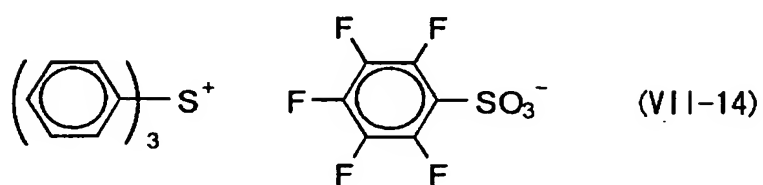
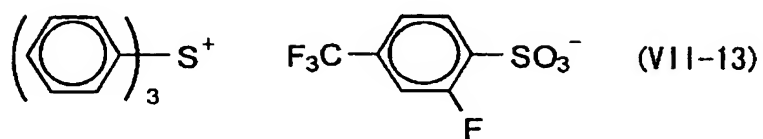
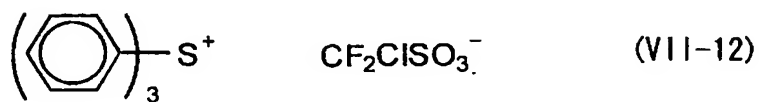
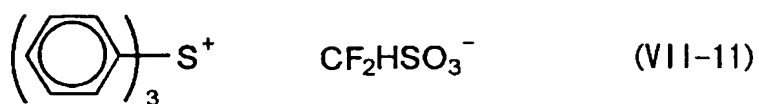
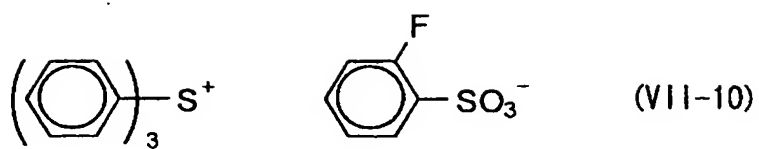
【 0 0 7 2 】

【 化 1 6 】



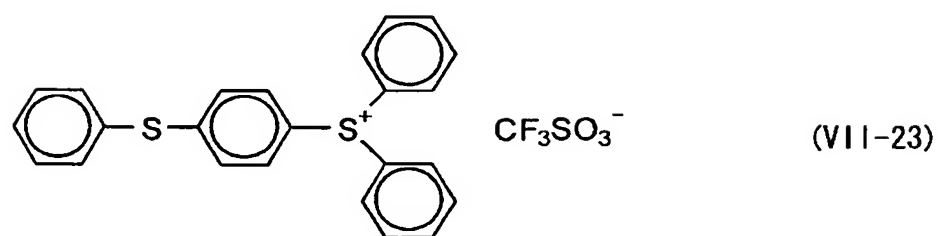
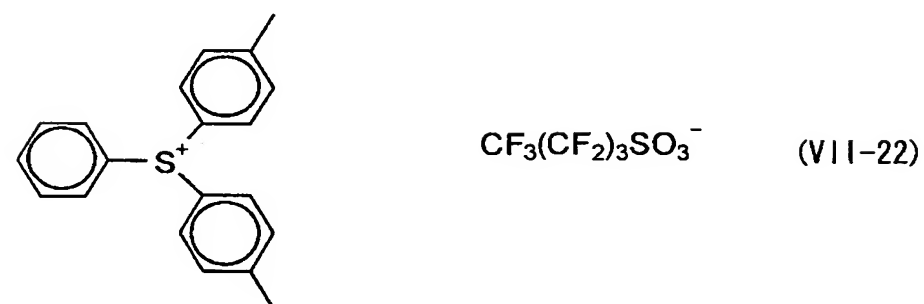
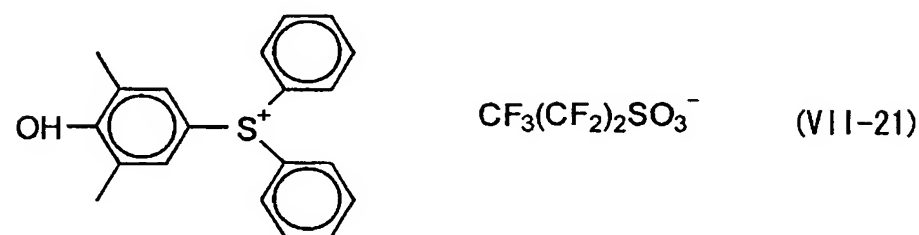
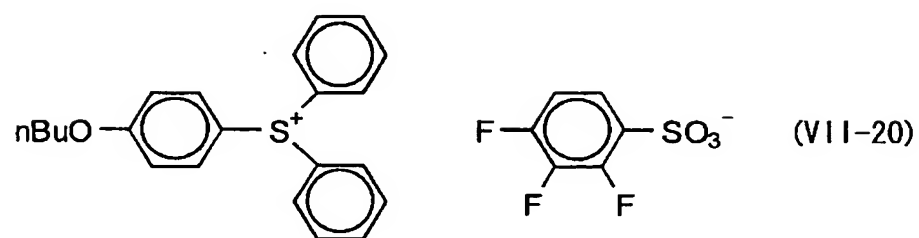
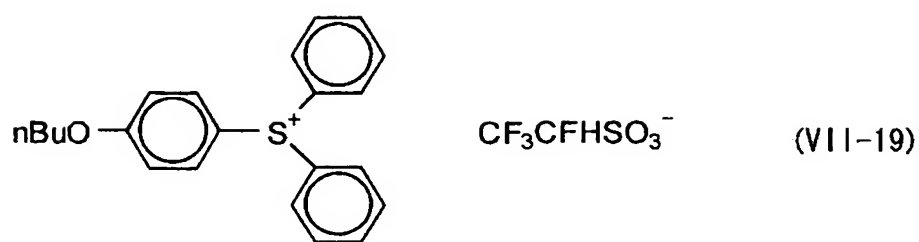
【 0 0 7 3 】

【 化 1 7 】



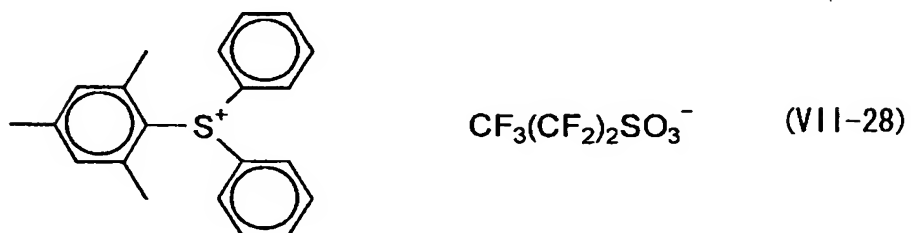
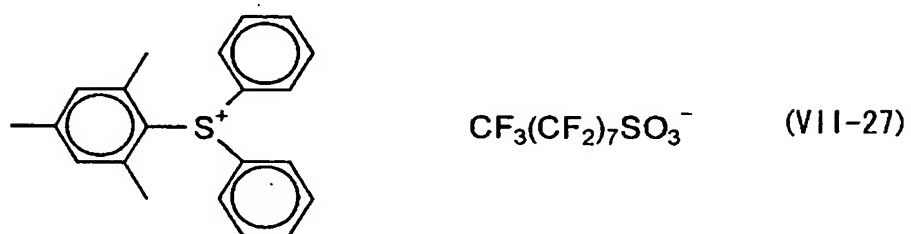
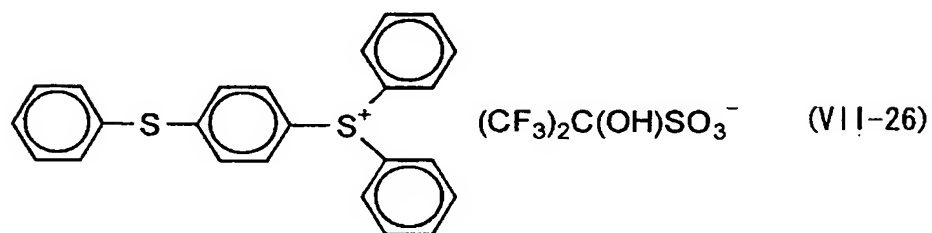
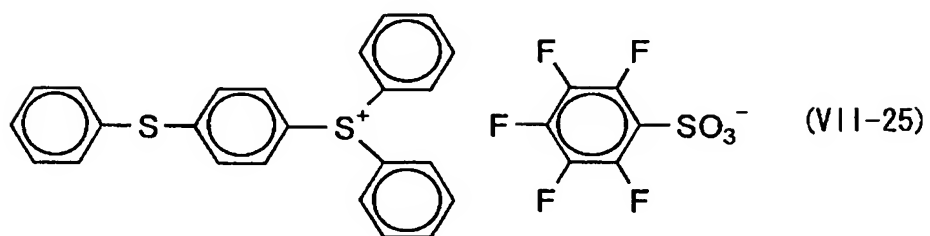
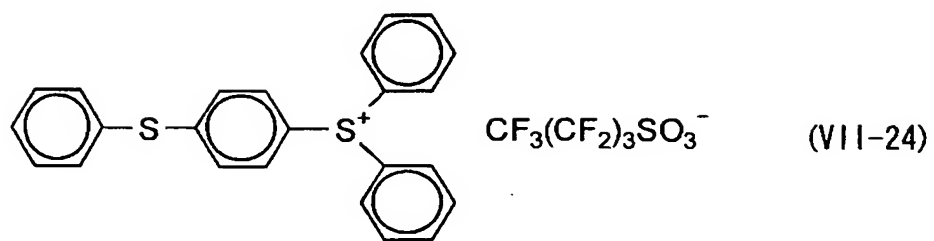
【 0 0 7 4 】

【 化 1 8 】



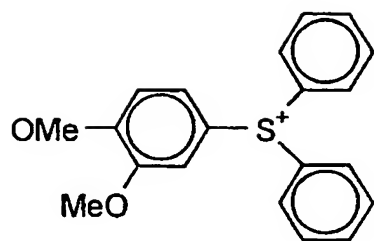
【 0 0 7 5 】

【 化 1 9 】

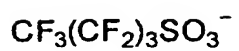
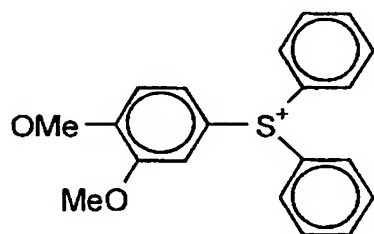


【 0 0 7 6 】

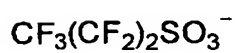
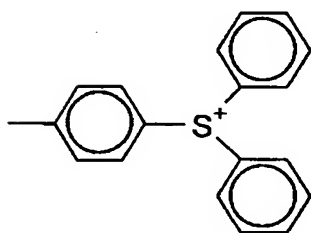
【 化 2 0 】



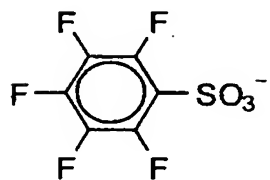
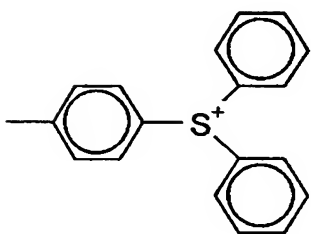
(VII-29)



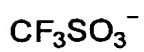
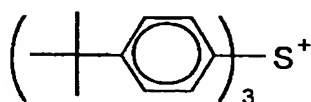
(VII-30)



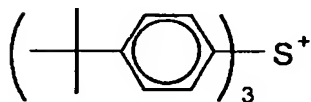
(VII-31)



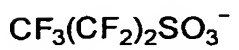
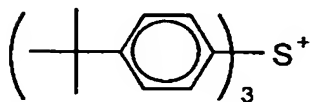
(VII-32)



(VII-33)



(VII-34)

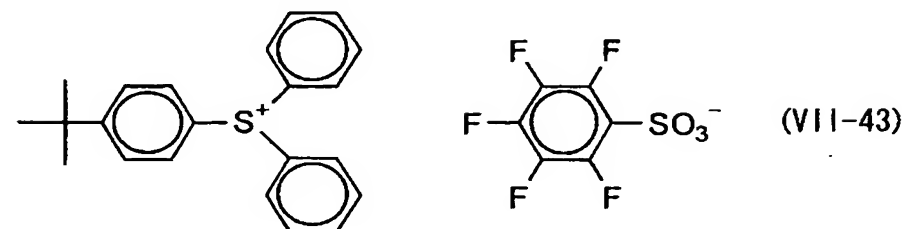
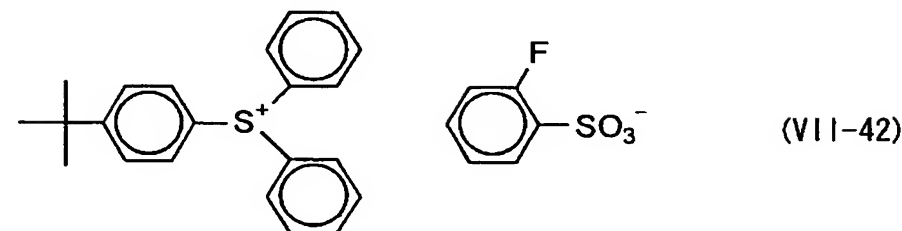
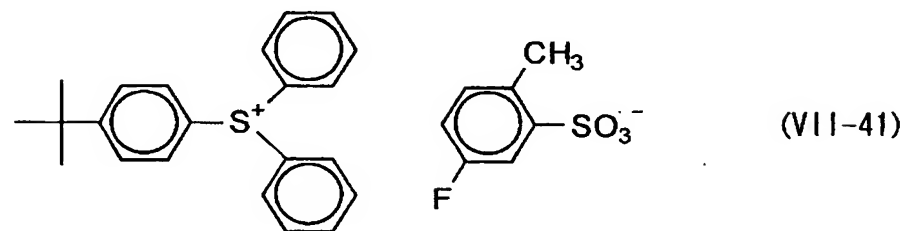
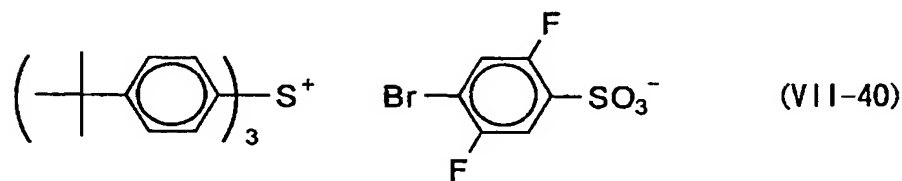
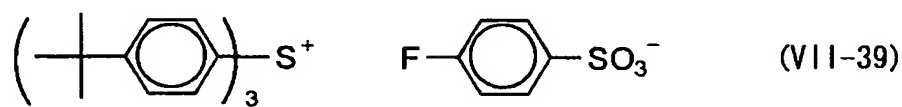
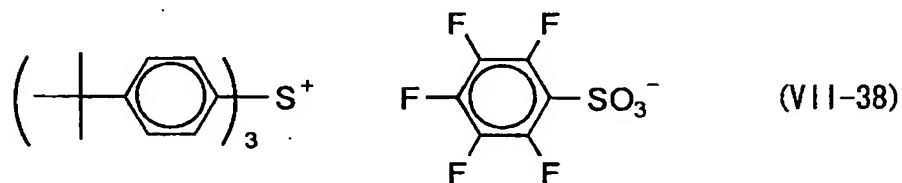
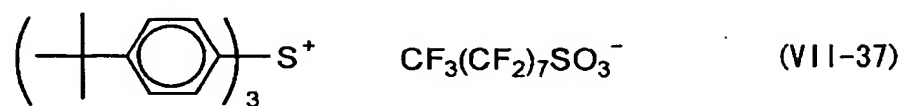
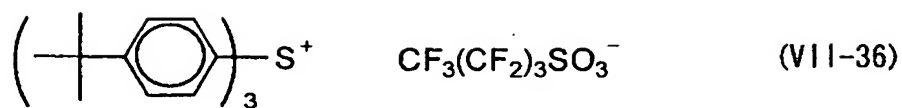


(VII-35)

【 0 0 7 7 】

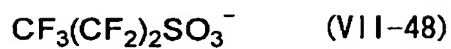
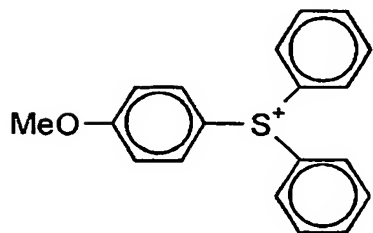
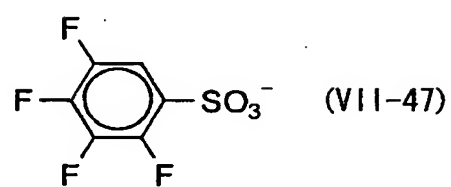
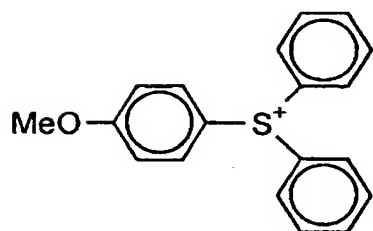
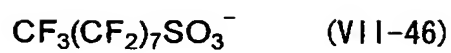
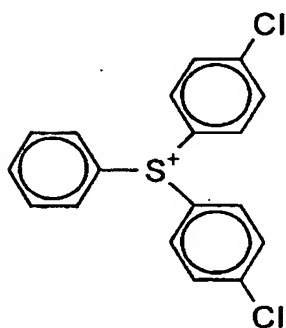
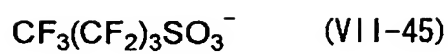
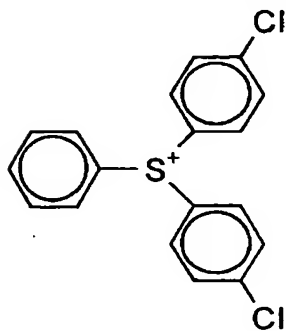
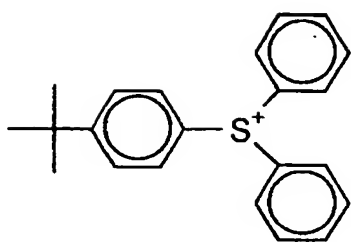
【 化 2 1 】



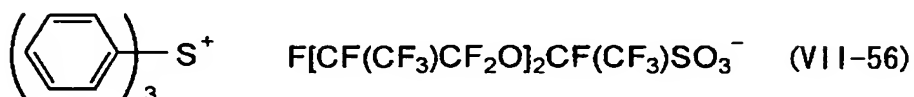
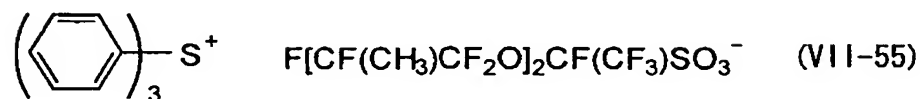
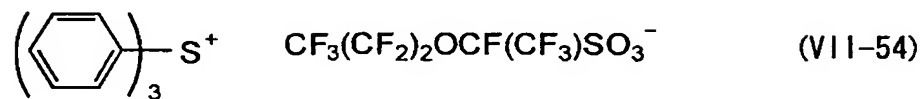
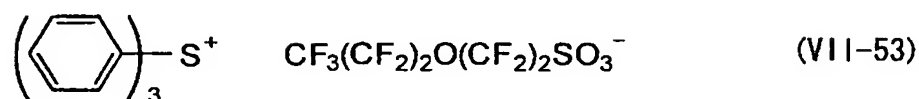
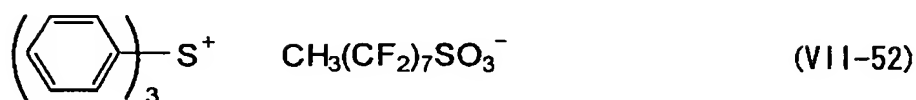
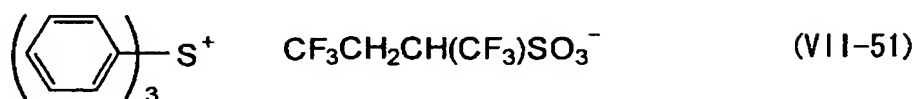
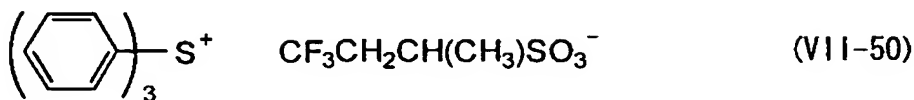
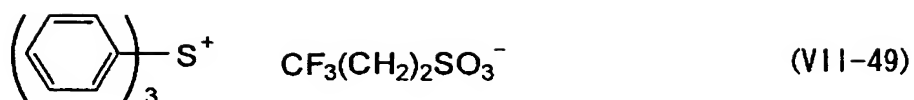


【 0 0 7 8 】

【 化 2 2 】



【 0 0 7 9 】  
【 化 2 3 】



## 【 0 0 8 0 】

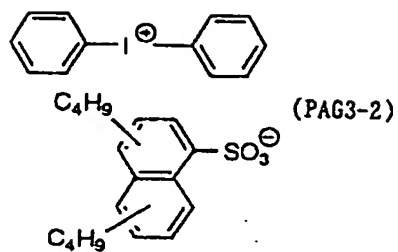
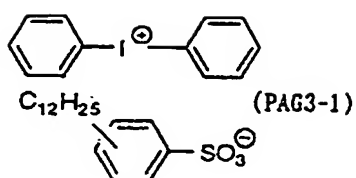
(A 1 b) 活性光線または放射線の照射によりフッ素非含有スルホン酸を発生する化合物  
 活性光線または放射線の照射によりフッ素非含有スルホン酸を発生する化合物としては、  
 例えば、先の一般式 (PAG 3) 及び (PAG 4) において、Z<sup>-</sup>がフッ素原子を有しないスルホン酸アニオンであるヨードニウム塩及びスルホニウム塩を挙げることができる。

## 【 0 0 8 1 】

具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

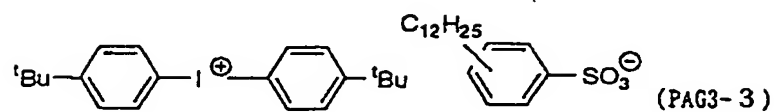
## 【 0 0 8 2 】

## 【 化 2 4 】



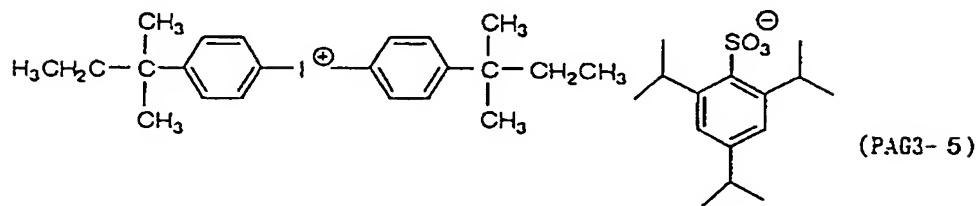
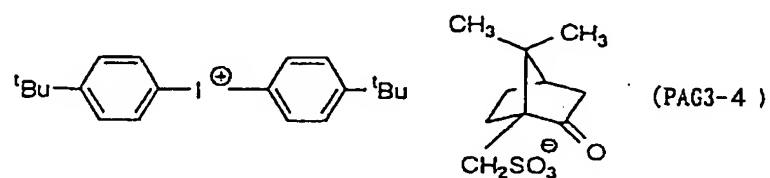
【 0 0 8 3 】

【 化 2 5 】



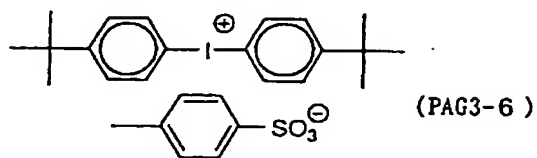
【 0 0 8 4 】

【 化 2 6 】



【 0 0 8 5 】

【 化 2 7 】

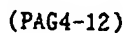
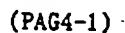


【 0 0 8 6 】

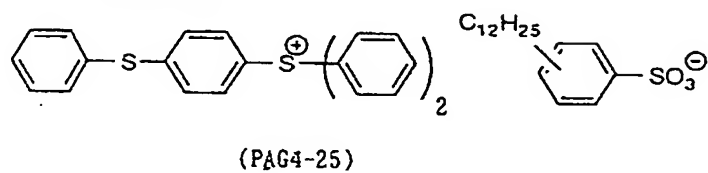
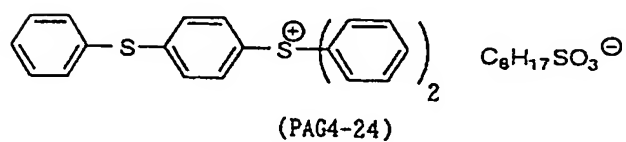
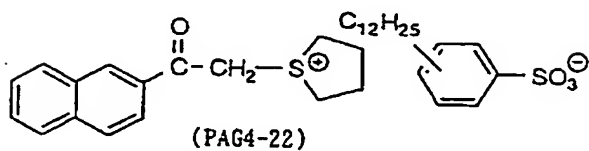
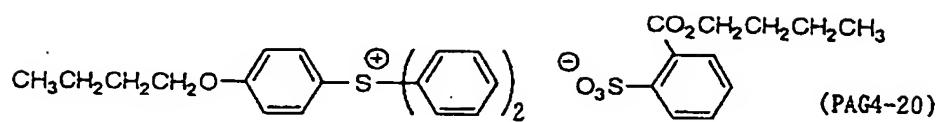
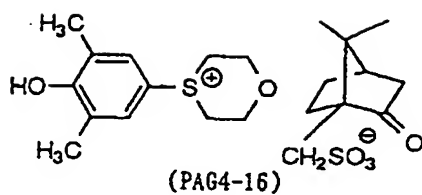
【 化 2 8 】

$$\left( \text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2 \right)_2^+ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{SO}_3^-$$
$$\left( \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \right)_2 \text{I}^+ \quad \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{SO}_3^-$$
$$\left( \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}(\text{CH}_3)_2 \right)_2 \text{I}^+ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{SO}_3^-$$
$$\left( \text{C}_6\text{H}_5 \right)_2\text{I}^+ \quad \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{SO}_3^-$$

【化 29】



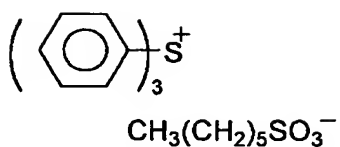
【化 3 0】



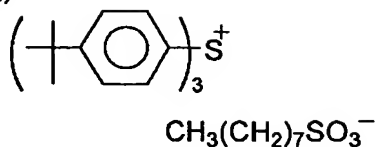
【 0 0 8 9 】

【 化 3 1 】

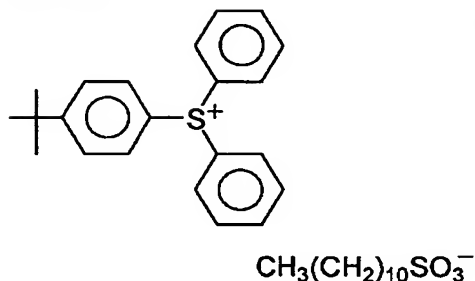
(PAG4-33)



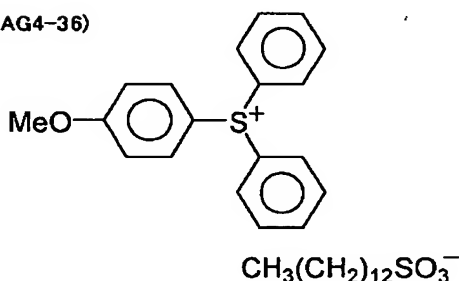
(PAG4-34)



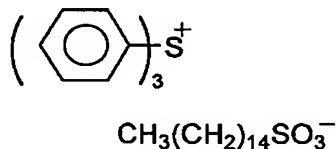
(PAG4-35)



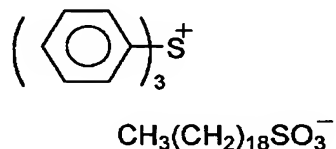
(PAG4-36)



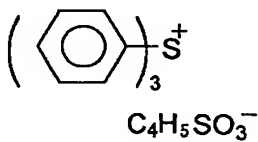
(PAG4-37)



(PAG4-38)



(PAG4-39)

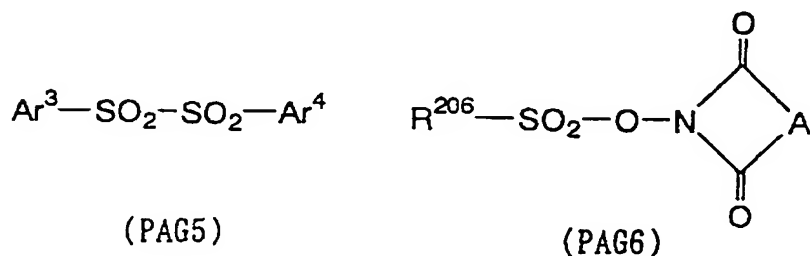


【 0 0 9 0 】

また、下記一般式 (PAG5) で表されるジスルホン誘導体または一般式 (PAG6) で表されるイミノスルホネート誘導体を挙げることができる。

【 0 0 9 1 】

【 化 3 2 】



【 0 0 9 2 】

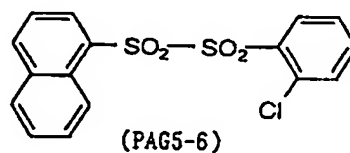
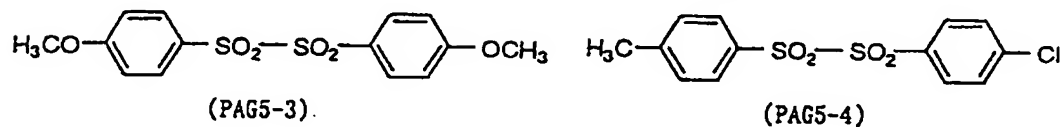
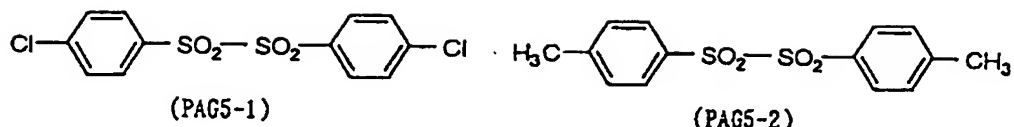
式中、 $\text{Ar}^3$ 、 $\text{Ar}^4$  は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。 $\text{R}^{206}$  は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。 $\text{A}$  は置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。

【 0 0 9 3 】

具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

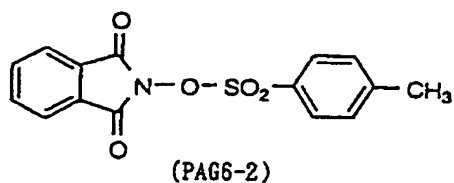
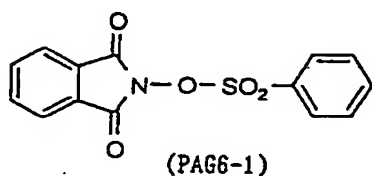
【 0 0 9 4 】

【 化 3 3 】



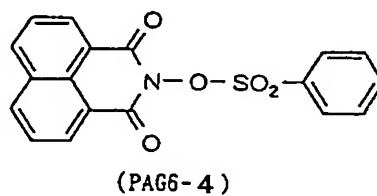
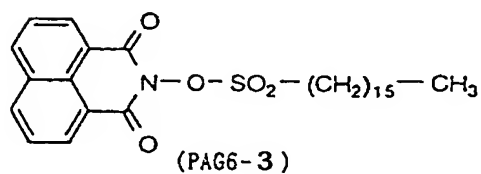
【 0 0 9 5 】

【 化 3 4 】



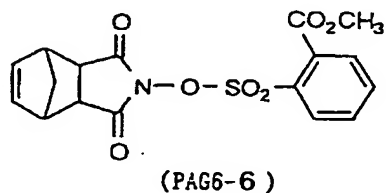
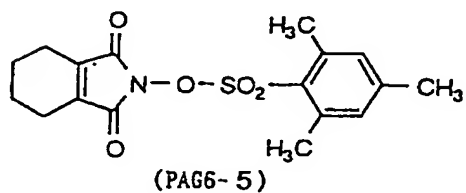
【 0 0 9 6 】

【 化 3 5 】



【 0 0 9 7 】

【 化 3 6 】



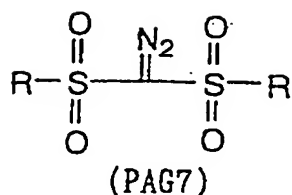
【 0 0 9 8 】

また、下記一般式 ( P A G 7 ) で表されるジアソジスルホン誘導体を挙げることができる。

【 0 0 9 9 】

【 化 3 7 】





【0100】

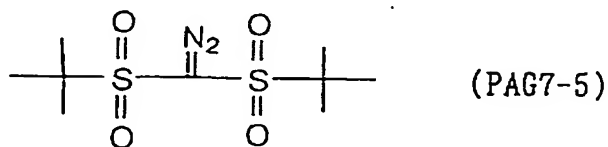
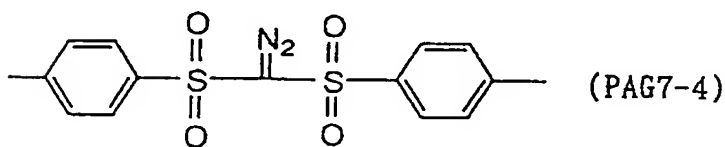
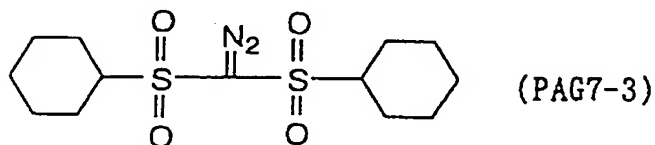
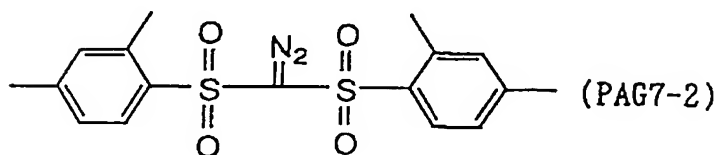
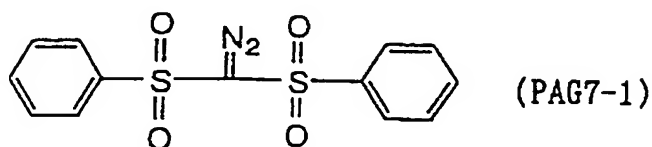
式中、Rは、直鎖、分岐又は環状アルキル基、あるいは置換していてもよいアリール基を表す。

【0101】

具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0102】

【化38】



【0103】

上記(A1a)及び(A1b)の化合物は、過ヨウ素酸塩を用いて芳香族化合物を反応させ、得られたヨードニウム塩を対応するスルホン酸に塩交換することにより合成可能である。

また、アリールマグネシウムブロミドなどのアリールグリニャール試薬と置換又は無置換のフェニルスルホキシドを反応させ、得られたトリアリールスルホニウムハライドを対応するスルホン酸と塩交換する方法で合成できる。また、置換又は無置換のフェニルスルホキシドと対応する芳香族化合物をメタンスルホン酸／五酸化ニリンあるいは塩化アルミニウムなどの酸触媒を用いて縮合、塩交換する方法、ジアリールヨードニウム塩とジアリールスルフィドを酢酸銅などの触媒を用いて縮合、塩交換する方法などによって合成できる。

塩交換は、いったんハライド塩に導いた後に酸化銀などの銀試薬を用いてスルホン酸塩に変換する方法、あるいはイオン交換樹脂を用いることでも塩交換できる。また、塩交換に用いるスルホン酸あるいはスルホン酸塩は、市販のものを用いるか、あるいは市販のスルホン酸ハライドの加水分解などによって得ることができる。

#### 【0104】

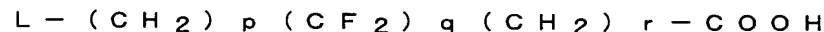
(A2a) 活性光線又は放射線の照射により分解してフッ素含有カルボン酸を発生する化合物

フッ素含有カルボン酸としては、フッ素置換された脂肪族カルボン酸と、フッ素置換された芳香族カルボン酸を挙げることができる。

#### 【0105】

フッ素置換された脂肪族カルボン酸としては、酢酸、プロピオン酸、*n*-酪酸、イソ酪酸、バレリアン酸、トリメチル酢酸、カプロン酸、ヘプタン酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ラウリル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸、トリデカン酸等の脂肪族カルボン酸のフッ素置換物が挙げられる。これらは、水酸基、アルコキシ基、ハロゲン原子を置換基として有していてもよい。また、その脂肪族鎖の中に酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、カルボキシ基、スルホニル基などの連結基を含んでいるものが好ましい。

好ましいフッ素置換された脂肪族カルボン酸として、下記の一般式で表されるものを挙げることができる。



一般式中、Lは、水素原子又はフッ素原子を表す。p及びrは、各々独立に0～15の整数、qは1～15の整数を表す。この一般式におけるアルキル鎖の水素原子又はフッ素原子は、フッ素原子で置換されていてもよいアルキル基（好ましくは炭素数1～5）、フッ素原子で置換されていてもよいアルコキシ基（好ましくは炭素数1～5）、または、水酸基で置換されていてもよい。

上記フッ素置換された脂肪族カルボン酸としては、好ましくはその炭素数が2～20、より好ましくは4～20である飽和脂肪族カルボン酸のフッ素置換物であることが好ましい。この炭素数を4個以上とすることで、発生するカルボン酸分解性の拡散性が低下し、露光から後加熱までの経時による線幅変化をより抑制できる。なかでも、炭素数4～18個の直鎖又は分岐飽和脂肪族カルボン酸のフッ素置換物が好ましい。

#### 【0106】

フッ素置換された芳香族カルボン酸としては、炭素数が7～20、より好ましくは7～15であり、更に好ましくは7～11である芳香族カルボン酸のフッ素置換物であることが好ましい。具体的には、安息香酸、置換安息香酸、ナフトエ酸、置換ナフトエ酸、アントラセンカルボン酸、置換アントラセンカルボン酸（ここで、置換基としてはアルキル基、アルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、アリール基、アシル基、アシルオキシ基、ニトロ基、アルキルチオ基、アリールチオ基が挙げられる）等の芳香族カルボン酸のフッ素置換物が挙げられる。なかでも、安息香酸、置換安息香酸のフッ素置換物が好ましい。

#### 【0107】

これらフッ素原子で置換された脂肪族或いは芳香族のカルボン酸は、カルボキシ基以外の骨格に存在する水素原子の1個以上がフッ素原子で置換されたものであり、特に好ましくはカルボキシ基以外の骨格に存在する水素原子すべてがフッ素原子で置換された脂肪族或いは芳香族のカルボン酸（パーフルオロ飽和脂肪族カルボン酸或いはパーフルオロ芳香族カルボン酸）である。これにより、感度が一層優れるようになる。

尚、脂肪族カルボン酸アニオンについては、特に、フッ素原子をカルボン酸のα炭素原子上に有するアニオンは、酸強度が高く、フッ素原子を有さないカルボン酸アニオンに対して容易に塩交換を行う傾向にある。また、パーフルオロ脂肪族カルボン酸は更に酸強度が高い。

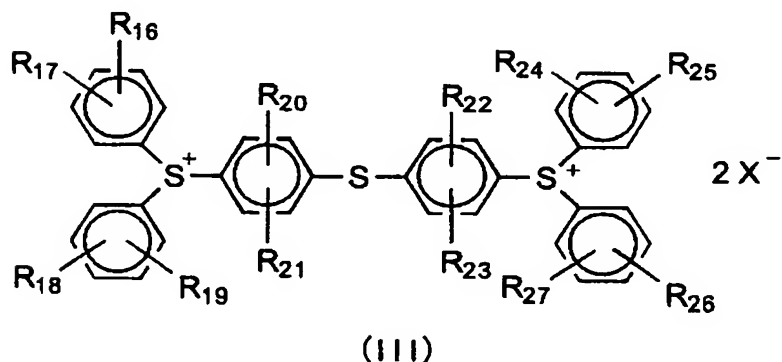
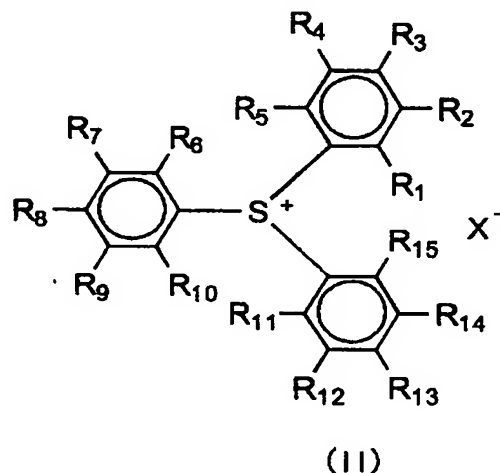
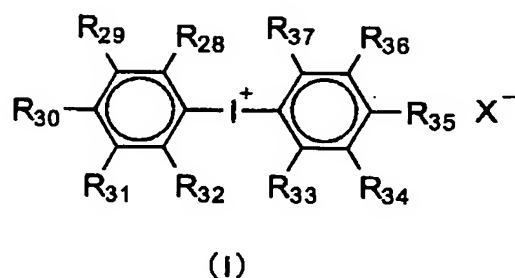
#### 【0108】

活性光線又は放射線の照射により分解してフッ素含有カルボン酸を発生する化合物としては、上記のようなフッ素原子で置換された脂肪族或いは芳香族のカルボン酸のアニオンをカウンターアニオンとして有するオニウム塩化合物（スルホニウム塩、ヨードニウム塩等）、カルボン酸エステル基を有するイミドカルボキシレート化合物或いはニトロベンジルエステル化合物等が挙げられる。

より好ましくは下記一般式（I）～（III）で表される化合物が挙げられる。これにより、感度、解像力、露光マージンが一層優れるようになる。この化合物は、活性光線又は放射線の照射により分解して一般式（I）～（III）の $X^-$ に相当する少なくとも1つのフッ素原子で置換された飽和脂肪族或いは芳香族のカルボン酸を発生する。

【0109】

【化39】



【0110】

（上記式中、 $R_1 \sim R_{37}$ は、各々独立に、水素原子、直鎖、分岐あるいは環状アルキル基、直鎖、分岐あるいは環状アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、または $-SR_{38}$ 基を表す。ここで $R_{38}$ は直鎖、分岐、環状アルキル基またはアリール基を表す。 $X^-$ は、少なくとも1つのフッ素原子で置換された脂肪族あるいは芳香族のカルボン酸のアニオンである。）

$X^-$ は、好ましくはパーフルオロ脂肪族カルボン酸あるいはパーフルオロ芳香族カルボン酸のアニオンであり、特に好ましくは炭素数4個以上のフッ素置換アルキルカルボン酸のアニオンである。

【0111】

一般式（I）～（III）における、 $R_1 \sim R_{38}$ の直鎖、分岐アルキル基としては、置換基を有してもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基のような炭素数1～4個のものが挙げられる。環状アルキル基としては

、置換基を有してもよい、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数3～8個のものが挙げられる。

R<sub>1</sub>～R<sub>37</sub>のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基のような炭素数1～4個のものが挙げられる。

R<sub>1</sub>～R<sub>37</sub>のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。

R<sub>38</sub>のアリール基としては、フェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、ナフチル基等の炭素数6～14個のものが挙げられる。アリール基は置換基を有してもよい。

これらの置換基として好ましくは、炭素数1～4個のアルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、沃素原子）、炭素数6～10個のアリール基、炭素数2～6個のアルケニル基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等が挙げられる。

#### 【0112】

本発明で使用される一般式（I）～（I11）で表されるヨードニウム化合物あるいはスルホニウム化合物は、その対アニオンX<sup>-</sup>として、少なくとも1つのフッ素原子で置換された飽和脂肪族あるいは芳香族のカルボン酸のアニオンを有する。これらのアニオンは、該カルボン酸（-COOH）の水素原子が離脱したアニオン（-COO<sup>-</sup>）である。

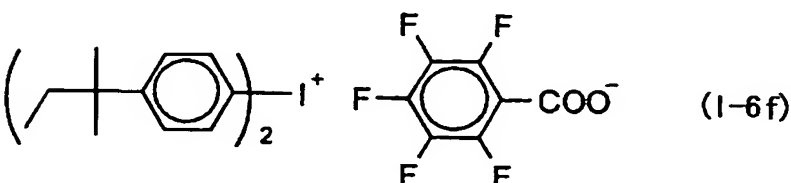
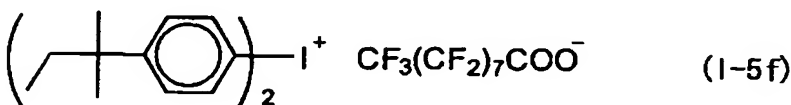
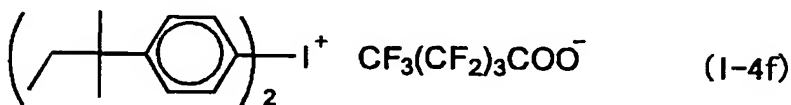
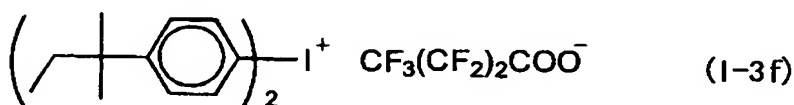
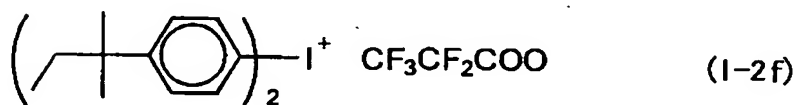
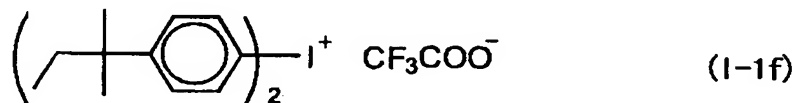
#### 【0113】

以下に、具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

一般式（I）で表される化合物の具体例：

#### 【0114】

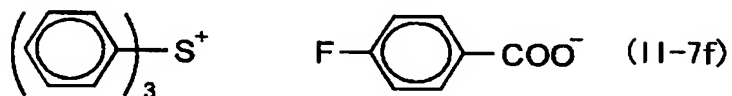
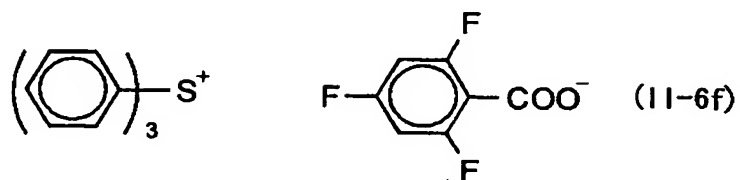
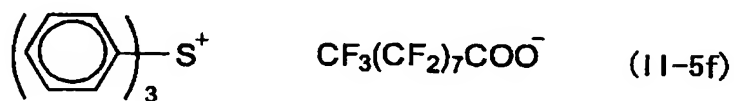
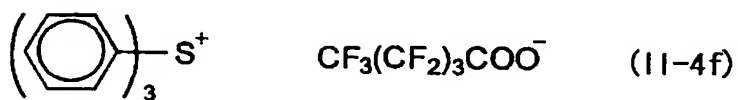
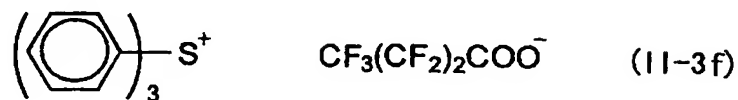
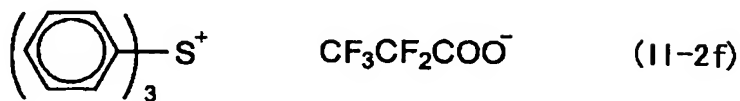
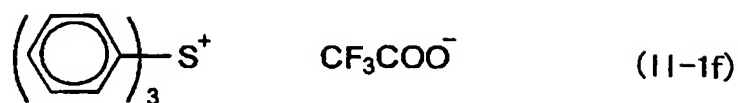
#### 【化40】



【 0 1 1 5 】

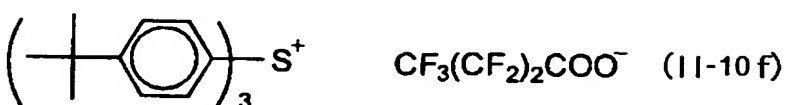
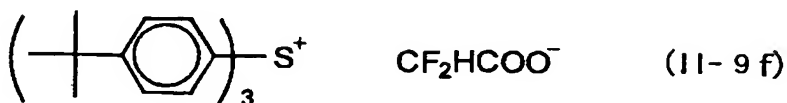
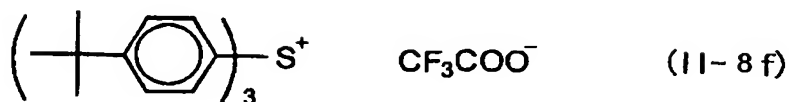
一般式 ( I 1 ) で表される化合物の具体例 :

【 化 4 1 】



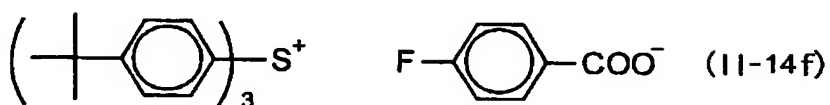
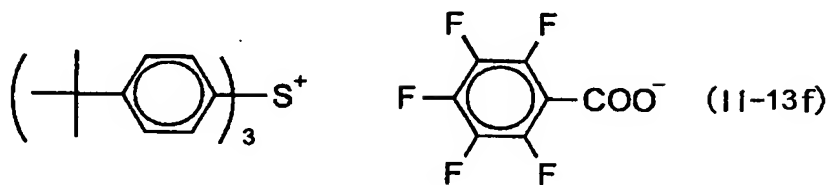
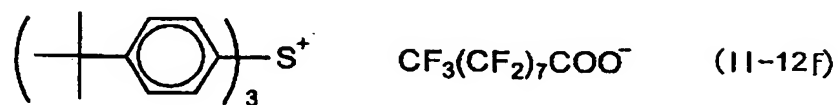
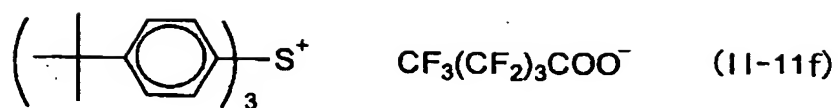
【 0 1 1 6 】

【 化 4 2 】



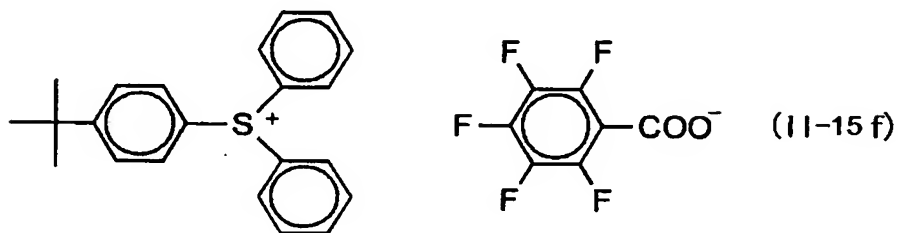
【 0 1 1 7 】

【 化 4 3 】



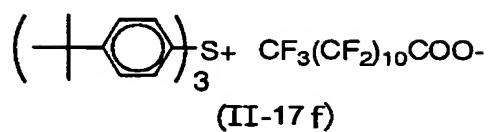
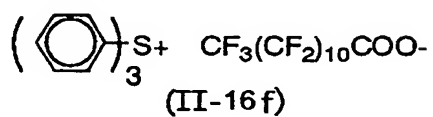
【 0 1 1 8 】

【 化 4 4 】



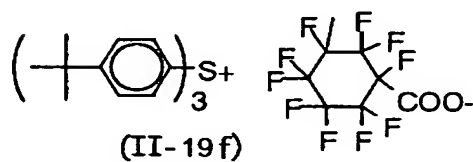
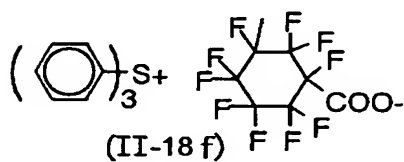
【 0 1 1 9 】

【 化 4 5 】



【 0 1 2 0 】

【 化 4 6 】

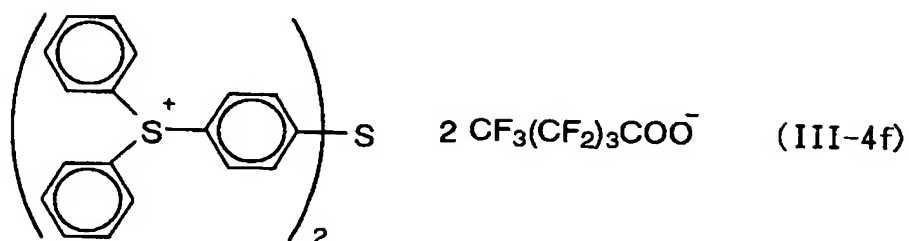
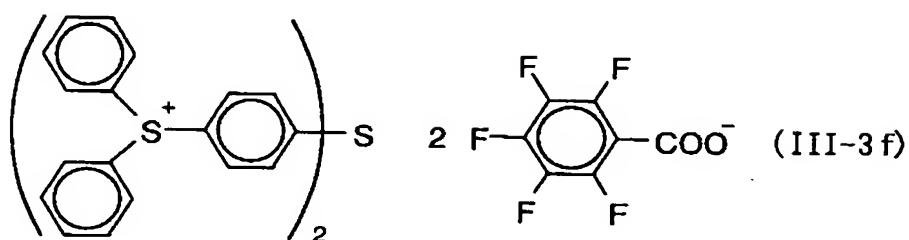
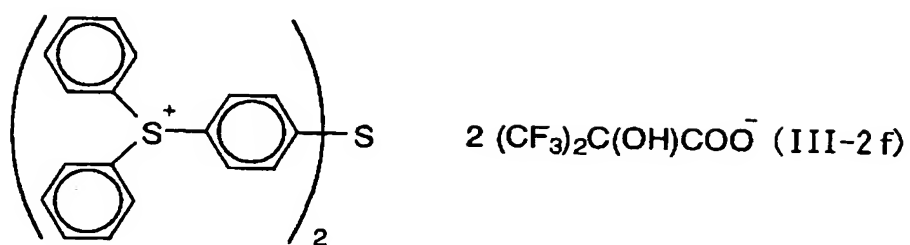
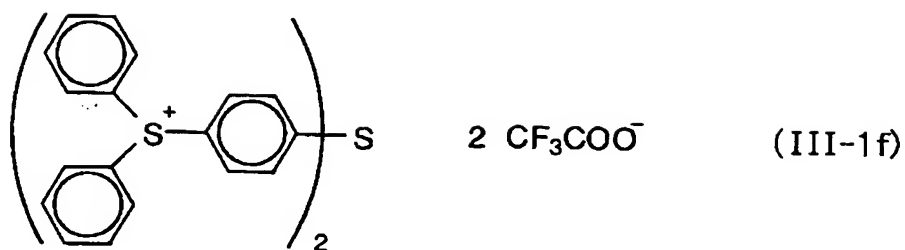


【 0 1 2 1 】

一般式 ( I I I ) で表される化合物の具体例 :

【 0 1 2 2 】

【 化 4 7 】

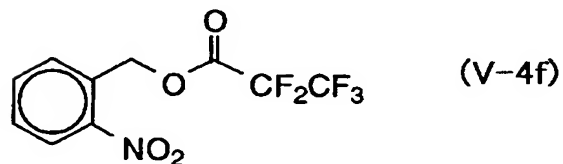
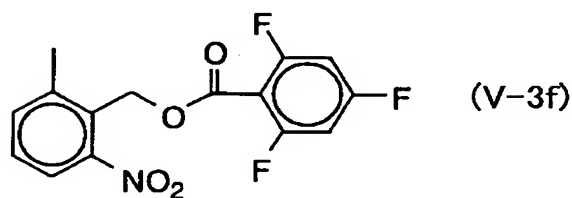
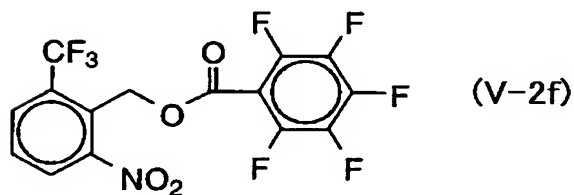
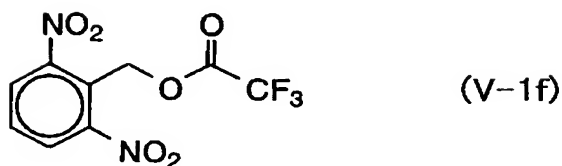
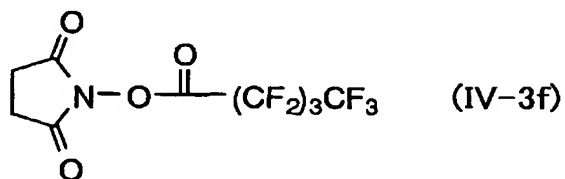
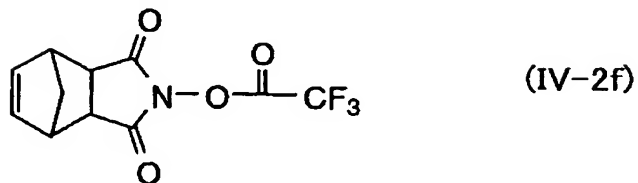
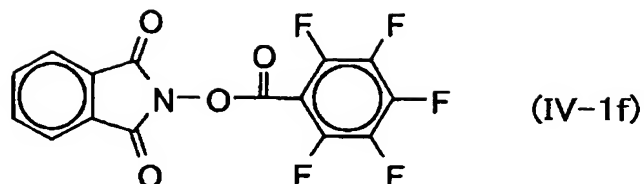


【 0 1 2 3 】

その他の化合物の具体例：

【 0 1 2 4 】

【 化 4 8 】



## 【 0 1 2 5 】

上記一般式 (I) で表される化合物は、過ヨウ素酸塩を用いて芳香族化合物を反応させ、得られたヨードニウム塩を対応するカルボン酸に塩交換することにより合成可能である。一般式 (I I)、一般式 (I I I) で表される化合物は、例えば、アリールマグネシウムブロミドなどのアリールグリニャール試薬と置換又は無置換のフェニルスルホキシドを反応させ、得られたトリアリールスルホニウムハライドを対応するカルボン酸と塩交換する方法で合成できる。また、置換又は無置換のフェニルスルホキシドと対応する芳香族化合物をメタンスルホン酸／五酸化ニリンあるいは塩化アルミニウムなどの酸触媒を用いて縮



合、塩交換する方法、ジアリールヨードニウム塩とジアリールスルフィドを酢酸銅などの触媒を用いて縮合、塩交換する方法などによって合成できる。

塩交換は、いったんハライド塩に導いた後に酸化銀などの銀試薬を用いてカルボン酸塩に変換する方法、あるいはイオン交換樹脂を用いることでも塩交換できる。また、塩交換に用いるカルボン酸あるいはカルボン酸塩は、市販のものを用いるか、あるいは市販のカルボン酸ハライドの加水分解などによって得ることができる。

【0126】

アニオン部分としてのフッ素置換されたカルボン酸は、テロメリゼーション法（テロマー法ともいわれる）もしくはオリゴメリゼーション法（オリゴマー法ともいわれる）により製造されたフルオロ脂肪族化合物から導かれるものを用いたものも好ましい。これらのフルオロ脂肪族化合物の製造法に関しては、例えば、「フッ素化合物の合成と機能」（監修：石川延男、発行：株式会社シーエムシー、1987）の117～118ページや、「Chemistry of Organic Fluorine Compounds II」（Monograph 187, Ed by Milos Hudlicky and Attila E. Pavlath, American Chemical Society 1995）の747～752ページに記載されている。テロメリゼーション法とは、沃化物等の連鎖移動常数の大きいアルキルハライドをテロゲンとして、テトラフルオロエチレン等のフッ素含有ビニル化合物のラジカル重合を行い、テロマーを合成する方法である（Scheme-1に例を示した）。テロマー法による合成においては炭素鎖長の異なる複数の化合物の混合物が得られるが、これを混合物のまま使用してもよいし、精製して用いてもよい。

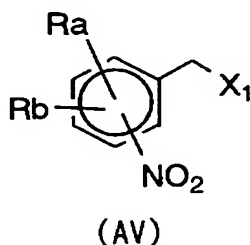
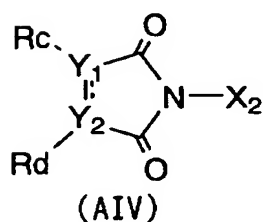
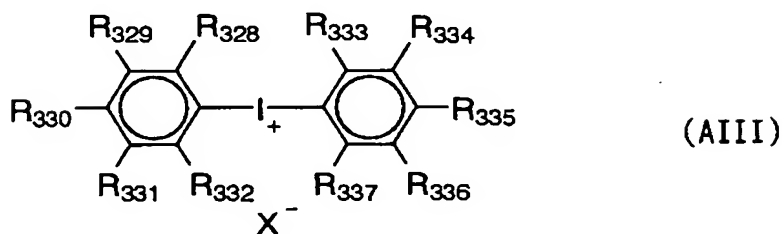
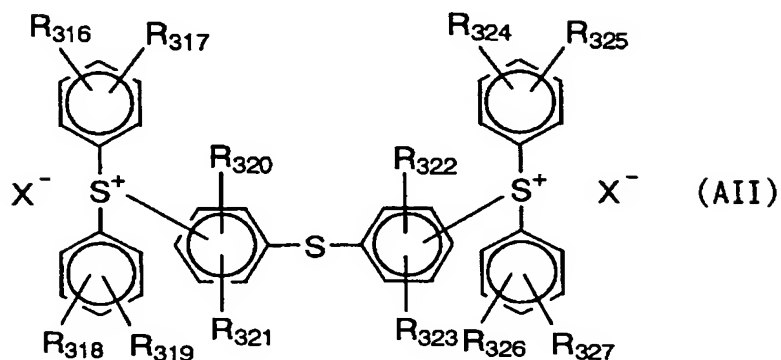
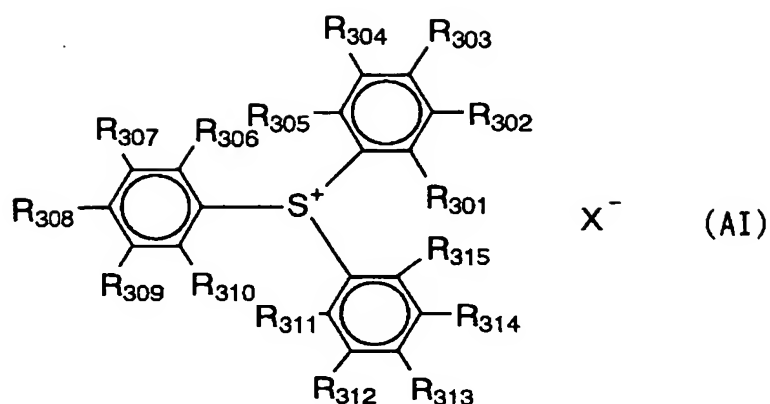
【0127】

（A2b）活性光線又は放射線の照射により分解してフッ素非含有カルボン酸を発生する化合物

活性光線又は放射線の照射により分解してフッ素非含有カルボン酸を発生する化合物としては、例えば、下記一般式（AI）～（AV）で示される化合物を挙げることができる。

【0128】

【化49】

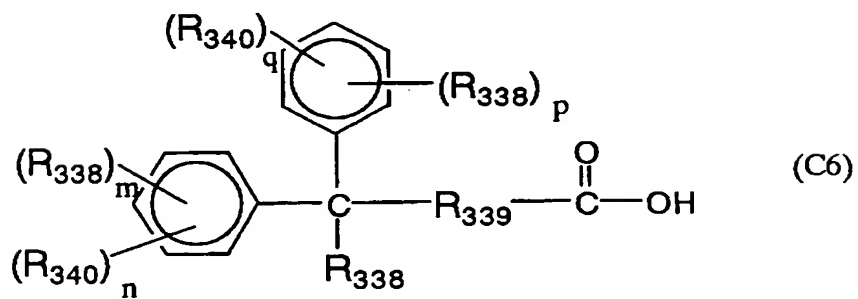
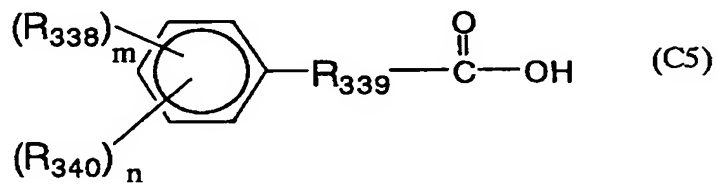
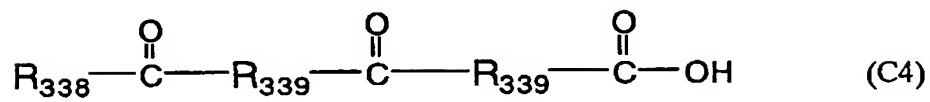
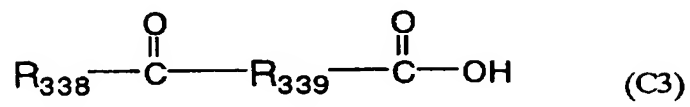
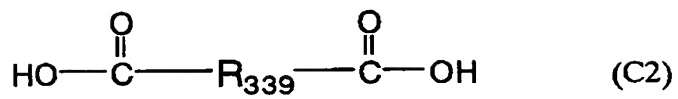
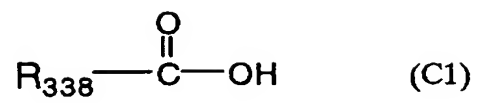


## 【 0 1 2 9 】

上記式において、R301～R337は、各々独立に水素原子、直鎖、分岐あるいは環状アルキル基、直鎖、分岐あるいは環状アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、または—S—R0基を表す。R0は直鎖、分岐、環状アルキル基またはアリール基を表す。Ra、Rbは、各々独立に水素原子、ニトロ基、ハロゲン原子、置換基を有してもよい、アルキル基、アルコキシ基を表す。Rc、Rdは、各々独立にハロゲン原子、置換基を有してもよい、アルキル基又はアリール基を表す。RcとRdとが結合して芳香環、単環あるいは多環の環状炭化水素（これらの環内には酸素原子、窒素原子を含んでもよい）を形成してもよい。Y1、Y2は、炭素原子を表し、Y1—Y2結合は、単結合でも2重結合でもよい。上記X-は、下記式で示されるカルボン酸化合物がアニオンになったものを表す。X1、X2は、各々独立に、下記式で示されるカルボン酸化合物がカルボキシル基部分でエステル基となったものを表す。

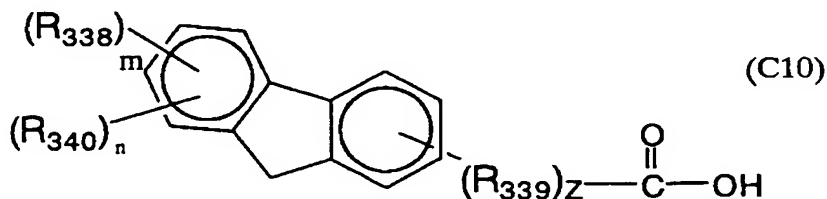
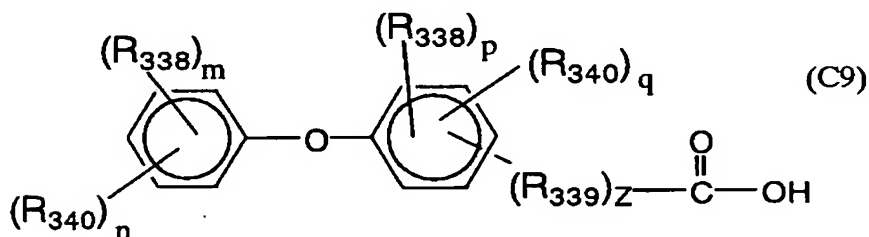
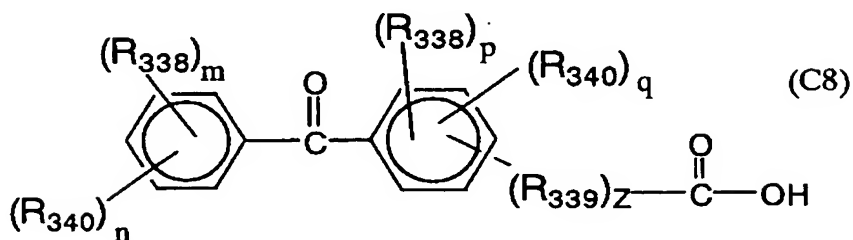
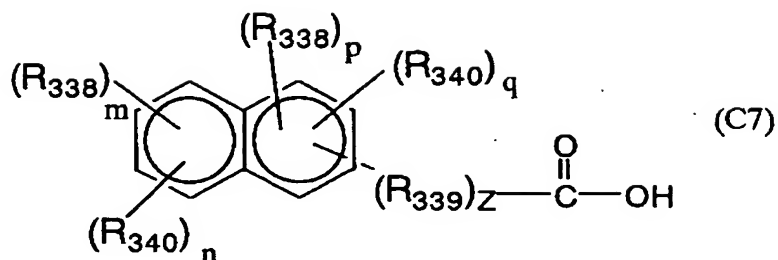
【 0 1 3 0 】

【 化 5 0 】



【 0 1 3 1 】

【 化 5 1 】



## 【 0 1 3 2 】

上記式中、R 3 3 8 は、炭素数 1 ～ 3 0 の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルキル基（ここで、アルキル基の鎖中に酸素原子、窒素原子を含んでいてもよい）、炭素数 1 ～ 2 0 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルケニル基、炭素数 1 ～ 2 0 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキニル基、炭素数 1 ～ 2 0 の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルコキシル基、前記アルキル基の水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子および／または水酸基で置換された基、前記アルケニル基の水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子および／または水酸基で置換された基、あるいは炭素数 6 ～ 2 0 の置換もしくは非置換のアリール基を示す。ここで、アリール基の置換基としてはアルキル基、ニトロ基、水酸基、アルコキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子を挙げることができる。

## 【 0 1 3 3 】

R 3 3 9 は、単結合あるいは、炭素数 1 ～ 2 0 の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルキレン基（ここで、アルキレン基の鎖中に酸素原子、窒素原子を含んでいてもよい）、炭素数 1 ～ 2 0 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルケニレン基、前記アルキレン基の水素原子

の少なくとも一部がハロゲン原子および／または水酸基で置換された基、前記アルケニル基の水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子で置換された基、あるいは炭素数2～20のアルコキアルキレン基を示し、複数存在するR<sub>338</sub>、R<sub>339</sub>は相互に同一でも異なってもよい。

【0134】

R<sub>340</sub>は水酸基またはハロゲン原子を示し、複数存在するR<sub>340</sub>は相互に同一でも異なってもよい。m、n、pおよびqは各々独立に、0～3の整数で、 $m+n \leq 5$ 、 $p+q \leq 5$ である。zは0または1である。

【0135】

前記一般式(A I)～(A V)における、R<sub>301</sub>～R<sub>337</sub>、R<sub>a</sub>、R<sub>b</sub>、R<sub>c</sub>、R<sub>d</sub>、R<sub>0</sub>における直鎖、分岐アルキル基としては、置換基を有してもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基のような炭素数1～4個のものが挙げられる。環状アルキル基としては、置換基を有してもよい、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数3～8個のものが挙げられる。

R<sub>301</sub>～R<sub>337</sub>、R<sub>a</sub>、R<sub>b</sub>のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基のような炭素数1～4個のものが挙げられる。

R<sub>301</sub>～R<sub>337</sub>、R<sub>a</sub>、R<sub>b</sub>、R<sub>c</sub>、R<sub>d</sub>のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。

R<sub>0</sub>、R<sub>c</sub>、R<sub>d</sub>のアリール基としては、フェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、ナフチル基のような置換基を有してもよい炭素数6～14個のものが挙げられる。

これらの置換基として好ましくは、炭素数1～4個のアルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、沃素原子）、炭素数6～10個のアリール基、炭素数2～6個のアルケニル基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等が挙げられる。

【0136】

R<sub>c</sub>とR<sub>d</sub>とが結合して形成する、芳香環、単環あるいは多環の環状炭化水素（これらの環内には酸素原子、窒素原子を含んでもよい）としては、ベンゼン構造、ナフタレン構造、シクロヘキサゲン構造、ノルボルネン構造、オキサビシクロ構造等が挙げられる。

【0137】

本発明で使用される一般式(A I)～(A I I I)で表されるスルホニウム、ヨードニウム化合物は、その対アニオンX<sup>-</sup>として、上記式(C 1)～(C 10)で示されるカルボン酸化合物のうち少なくとも1種の化合物のカルボキシ基(—COOH)がアニオン(—COO<sup>-</sup>)となったものを含む。

本発明で使用される一般式(A I V)～(A V)で表される化合物は、置換基X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>として、上記式(C 1)～(C 10)で示されるカルボン酸化合物のうち少なくとも1種の化合物のカルボキシ基(—COOH)がエステル基(—COO<sup>-</sup>)となった置換基を含む。

【0138】

R<sub>338</sub>における、炭素数1～30の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルキル基（ここで、アルキル基の鎖中に酸素原子、窒素原子を含んでもよい）としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、ドデシル、1-エトキシエチル、アダマンチル等が挙げられる。

炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルケニル基としては、エテニル、プロペニル、イソプロペニル、シクロヘキセン等が挙げられる。

炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキニル基としては、アセチレン、プロペニレン等が挙げられる。

炭素数1～20の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、プロピルオキシ、ブトキシ、シクロヘキシルオキシ、イソブトキシ、ドデシルオキシ

シ等が挙げられる。

炭素数6～20の置換もしくは非置換のアリール基としては、フェニル、ナフチル、アントラニル等が挙げられる。

アリール基の置換基としてはアルキル基、ニトロ基、水酸基、アルコキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子を挙げることができる。

【0139】

R339における、炭素数1～20の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルキレン基（ここで、アルキレン基の鎖中に酸素原子、窒素原子を含んでいてもよい）、としては、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン、エトキシエチレン、シクロヘキシレン等が挙げられる。

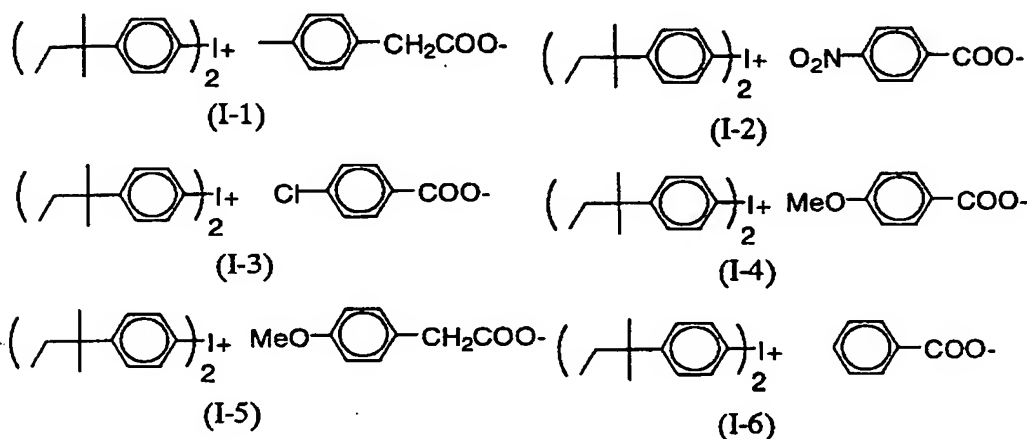
炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルケニレン基としては、ビニレン、アリレン等が挙げられる。

【0140】

具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

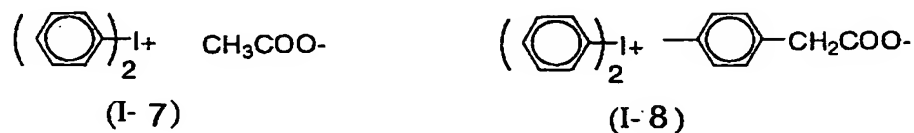
【0141】

【化52】



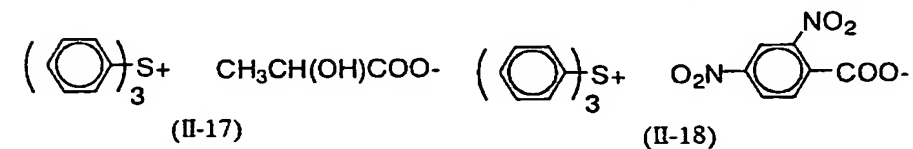
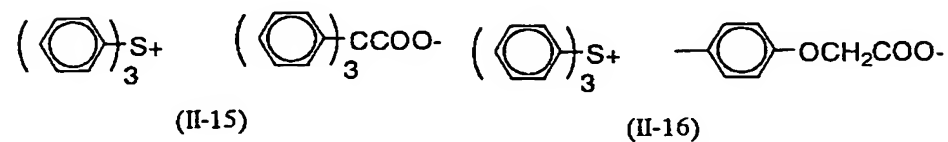
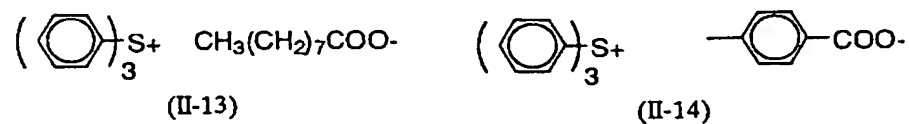
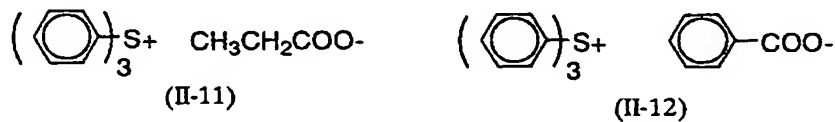
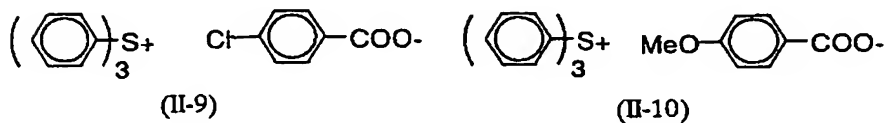
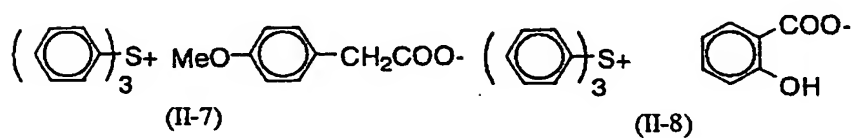
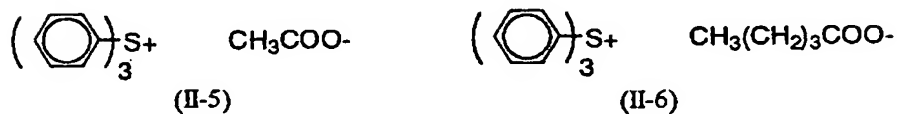
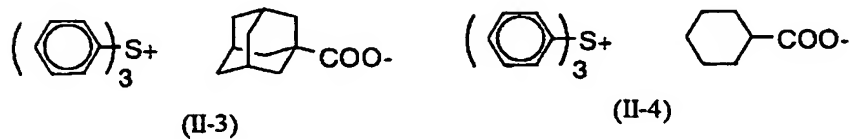
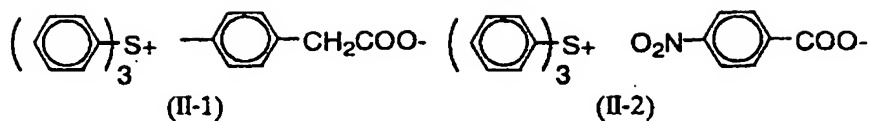
【0142】

【化53】



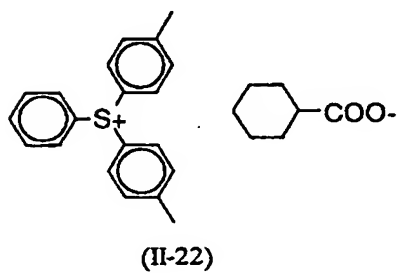
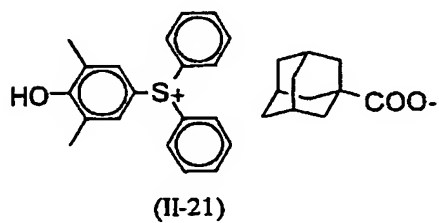
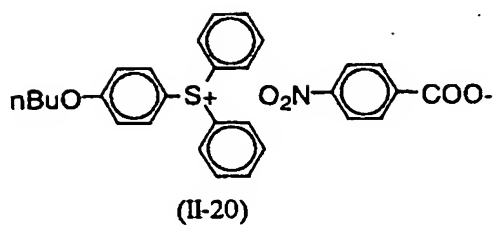
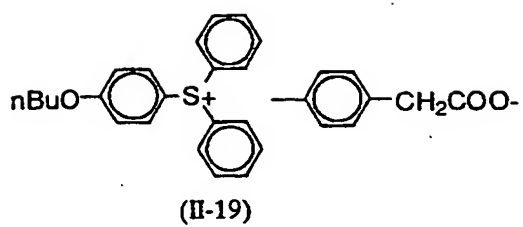
【0143】

【化54】



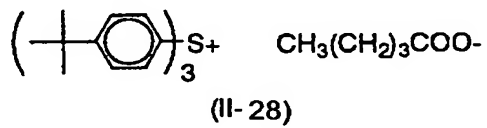
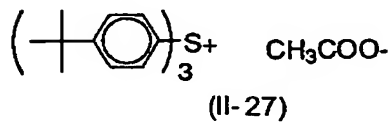
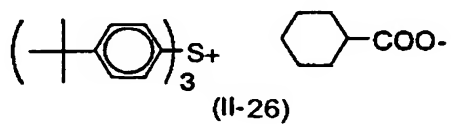
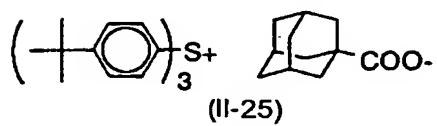
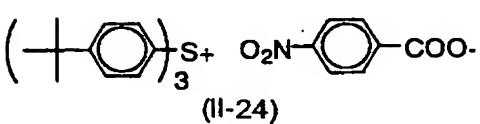
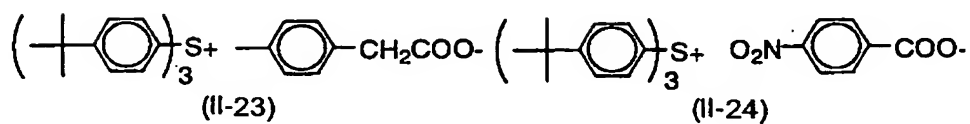
【 0 1 4 4 】

【 化 5 5 】



【 0 1 4 5 】

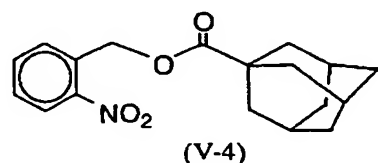
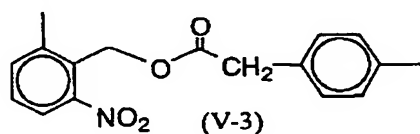
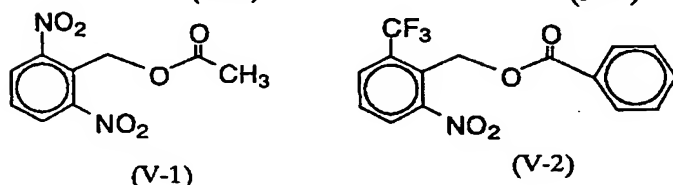
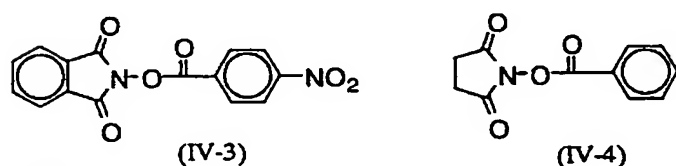
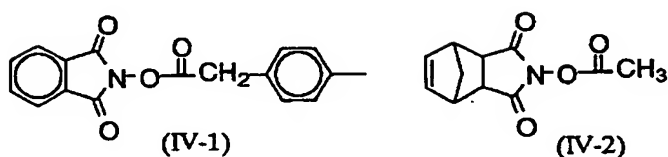
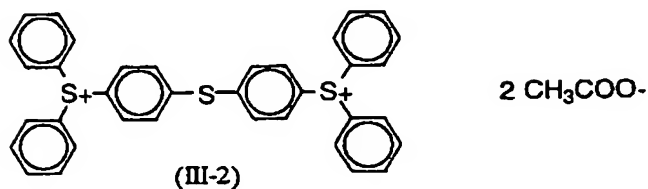
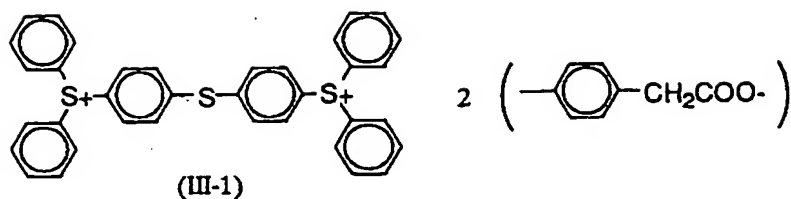
【 化 5 6 】



【 0 1 4 6 】

【 化 5 7 】





## 【0147】

一般式 (A I)、一般式 (A I I)、一般式 (A I I I) で表される化合物は、米国特許第 3, 734, 928 号明細書に記載の方法、Macromolecules, vol. 10, 1307 (1977), Journal of Organic Chemistry, vol. 55, 4222 (1990), J. Radiat. Curing, vol. 5 (1), 2 (1978) に記載の方法などを用い、更にカウンターアニオンを交換することにより合成できる。一般式 (A I V)、一般式 (A V) で表される化合物は、N-ヒドロキシイミド化合物とカルボン酸クロリドを塩基性条件下で反応させる、あるいはニトロベンジルアルコールとカルボン酸クロリドを塩基性条件下で反応させることにより得られる。

## 【0148】

本発明に於いては、(A 1) 成分と (A 2) 成分とを併用することにより、活性光線又は

放射線の照射部／非照射部の界面（低エネルギー量照射部域）近傍に於ける活性光線又は放射線の照射により発生した強酸の濃度分布のコントラストを高めることができる。

【0149】

（A1）成分と（A2）成分の添加量の重量比は、通常100／100～100／0、好ましくは100／100～100／10、特に好ましくは100／50～100／20である。

（A1）成分と（A2）成分の合計量は、組成物全固形分に対し、通常0.5～20重量％、好ましくは0.75～15重量％、より好ましくは1～10重量％の範囲である。

（A1）成分及び（A2）成分は各々複数種含有してもよい。

【0150】

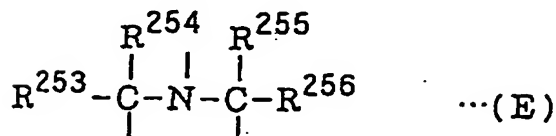
〔3〕有機塩基性化合物（D成分）

本発明の組成物には、活性光線又は放射線の照射後、加熱処理までの経時による性能変動（パターンのT-top形状形成、感度変動、パターン線幅変動等）や塗布後の経時による性能変動、更には活性光線又は放射線の照射後、加熱処理時の酸の過剰な拡散（解像度の劣化）を防止する目的で、有機塩基性化合物を添加することが好ましい。有機塩基性化合物としては、例えば塩基性窒素を含有する有機塩基化合物であり、共役酸のpKa値で4以上の化合物が好ましく使用される。

具体的には下記式（A）～（E）の構造を挙げることができる。

【0151】

〔化58〕



【0152】

ここで、R<sup>250</sup>、R<sup>251</sup>及びR<sup>252</sup>は、同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数1～6個のアルキル基、炭素数1～6個のアミノアルキル基、炭素数1～6個のヒドロキシアルキル基又は炭素数6～20個の置換もしくは非置換のアリール基を表し、ここで、R<sup>251</sup>とR<sup>252</sup>は、互いに結合して環を形成してもよい。

R<sup>253</sup>、R<sup>254</sup>、R<sup>255</sup>及びR<sup>256</sup>は、同一でも異なってもよく、炭素数1～6個のアルキル基を表す。

更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む

環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。

【0153】

好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダゾール、イミダゾール、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

【0154】

特に好ましい化合物として、グアニジン、1, 1-ジメチルグアニジン、1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、N-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4, 5-ジフェニルイミダゾール、2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、

【0155】

3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2, 4-ジアミノピリミジン、4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリンなどが挙げられるがこれに限定されるものではない。

これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。

【0156】

酸発生剤と有機塩基性化合物の組成物中の使用割合は、(酸発生剤)/(有機塩基性化合物)(モル比)=2.5~300であることが好ましい。該モル比が2.5未満では低感度となり、解像力が低下する場合があります。また、300を越えると露光後加熱処理までの経時でレジストパターンの太りが大きくなり、解像力も低下する場合がある。(酸発生剤)/(有機塩基性化合物)(モル比)は、好ましくは5.0~200、更に好ましくは7.0~150である。

【0157】

【4】界面活性剤

本発明の組成物は、界面活性剤、特にフッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤を含有することが好ましい。すなわち、本発明の組成物には、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤及びフッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤のいずれか、あるいは2種以上を含有することが好ましい。これらフッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤の添加は、現像欠陥の抑制及び塗布性の向上に効果を有する。

【0158】

これらの界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号、特開昭61-226746号、特開昭61-226745号、特開昭62-170950号、特開昭63-34540号、特開平7-230165号、特開平8-62834号、特開平9-54432号

、特開平9-5988号、米国特許5405720号、米国特許5360692号、米国特許5529881号、米国特許5296330号、米国特許5436098号、米国特許5576143号、米国特許5296143号、米国特許5294511号、及び、米国特許5824451号記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。

このような市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、EF352（新秋田化成（株）製）、フロラードFC430、431（住友スリーエム（株）製）、メガファックF171、F173、F176、F189、R08（大日本インキ（株）製）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106（旭硝子（株）製）、トロイゾルS-366（トロイケミカル社製）等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341（信越化学工業（株）製）もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

#### 【0159】

界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分を基準として、通常0.001重量%～2重量%、好ましくは0.01重量%～1重量%である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

#### 【0160】

##### 〔5〕 溶剤

本発明の組成物は、上記各成分を溶解する溶剤に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶剤としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、γ-ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。

本発明に於いては、溶剤として、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類と、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類又は乳酸メチル、乳酸エチル等の乳酸アルキル類とを混合した混合溶剤を使用することが好ましい。

上記各成分を溶剤に溶解させた際の固形分濃度は、3～15重量%とすることが好ましく、5～10重量%とすることがより好ましい。

#### 【0161】

精密集積回路素子の製造などにおいてレジスト膜上へのパターン形成工程は、基板（例：シリコン/二酸化シリコン皮覆、ガラス基板、ITO基板等の透明基板等）上に、本発明の組成物を塗布し、次に活性光線又は放射線描画装置を用いて照射を行い、加熱、現像、リンス、乾燥することにより良好なレジストパターンを形成することができる。

#### 【0162】

本発明の組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類、等のアルカリ類の水溶液を使用する。

ことができる。更に、上記アルカリ類の水溶液にイソプロピルアルコール等のアルコール類、ノニオン系等の界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

これらの現像液の中で好ましくは第四アンモニウム塩、更に好ましくは、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、コリンである。

【0163】

【実施例】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明の内容がこれにより限定されるものではない。

【0164】

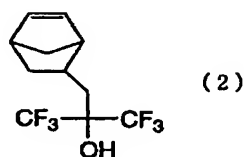
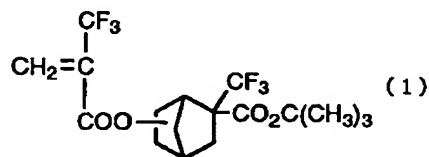
＜有機フッ素ポリマーの合成＞

合成例1 (F-1の合成)

下記式(1)で示されるモノマー 40.8 g と式(2)で示されるモノマー 13.7 g を窒素下で攪拌しているところに、アゾ系重合開始剤V-65 (和光純薬工業(株)製) 1.24 g を添加し、そのまま65℃にて1時間攪拌して反応させた。そこに、別途準備した下記式(1)で示されるモノマー 40.8 g と式(2)で示されるモノマー 13.7 g およびV-65 (和光純薬工業(株)製) 2.48 g をMEK 60 g に溶かして10℃に保った溶液を、65℃で攪拌下反応中の重合反応液に4時間かけて滴下していった。反応液にヘキサン 500 ml を加えてポリマーを沈殿させたのち、上層をデカンテーションにて除去した。残った粘調なポリマーをアセトン 50 ml に溶かし、再度ヘキサン 1 L を加えることで、ポリマーを分別処理し、未反応モノマーおよびオリゴマー成分を除去した。得られたポリマーをGPCにて分子量測定を行ったところ、重量平均分子量は12000、分散度は1.5であった。

【0165】

【化59】



【0166】

合成例2 リビングラジカル法による (F-1) の合成

合成例と同じく式(1)で示されるモノマー 40.2 g と式(2)で示されるモノマー 27.4 g を窒素下で攪拌しているところに、AIBN 1.24 g およびTEMPO (2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl-1-oxyl) 1.17 g を添加、80℃に加熱した後、18時間攪拌下にて反応させた。

反応液にヘキサン 500 ml を加えてポリマーを沈殿させたのち、上層をデカンテーションにて除去した。得られたポリマーをGPCにて分子量測定を行ったところ、重量平均分子量は13000、分散度は1.45であった。

合成例1と同様に、先に例示の(F-2)～(F-6)の構成を有するポリマーを得た。繰り返し単位のモル比、重量平均分子量、分散度については、下記表1に示すとおりである。

【0167】

比較例の樹脂 (C-1) の合成

合成例1における式(2)のモノマー 27.5 g とα-トリフルオロメチルアクリル酸 t-ブチルエステル 19.6 g を窒素下で攪拌しているところに、アゾ系重合開始剤V-65 (和光純薬工業(株)製) 1.24 g を添加し、そのまま70℃にて10時間攪拌して反応させた。

反応液にヘキサン 500 ml を加えてポリマーを沈殿させたのち、上層をデカンテーションにて除去した。残った粘調なポリマーをアセトン 50 ml に溶かし、再度ヘキサン 1 L

を加えることで、ポリマーを分別処理し、未反応モノマーおよびオリゴマー成分を除去した。得られたポリマーをGPCにて分子量測定を行ったところ、重量平均分子量は8100、分散度は1.9であった。

【0168】

【表1】

表1

ポリマー	モル組成比	重量平均分子量	分散度
(F-1)-1*	66/34	12000	1.5
(F-1)-2**	66/34	13000	1.45
(F-2)	60/40	13000	1.45
(F-3)	60/40	16000	1.4
(F-4)	60/40	9500	1.5
(F-5)	60/40	8600	1.4
(F-6)	60/40	16500	1.4

\*: 合成例1により得たポリマー (F-1)

\*\*: 合成例2により得たポリマー (F-1)

【0169】

【実施例1～7及び比較例1】

下記表2に示す有機フッ素ポリマー：1.2g、酸発生剤：0.030g、界面活性剤：ポリマー溶液に対し100ppm、有機塩基性化合物：0.0012gを溶剤19.6gに溶解したポリマー溶液を0.1μmのテフロンフィルターで濾過しポジ型レジスト液を調製した。

【0170】

【表2】

表2

実施例	ポリマー	酸発生剤 (重量比)	溶剤 (重量比)	塩基性 化合物	界面活性 剤
1	(F-1)-1	(VII-4)	S-2	N-1	W-1
2	(F-2)	(VII-4)	S-2	N-1	W-1
3	(F-3)	(VII-24)	S-2	N-1	W-1
4	(F-4)	(VII-36)/(PAG4-1) 50/50	S-2/S-3 (80/20)	N-2	W-2
5	(F-5)	(VII-53)/(II-1f) 50/50	S-2/S-1 (80/20)	N-3	W-1
6	(F-6)	(VII-53)/(II-1f) 50/50	S-2	N-1	W-2
7	(F-1)-2	(VII-4)	S-2	N-1	W-1
比較例					
1	(C-1)	(VII-4)	S-2	N-1	W-1

【0171】

表 2 における記号の内容は以下のとおりである。

N-1 : ヘキサメチレンテトラミン

N-2 : 1, 5-ジアザビシクロ [4, 3, 0] -5-ノネン

N-3 : 1, 8-ジアザビシクロ [5, 4, 0] -7-ウンデセン

W-1 : メガファック F 1 7 6 (大日本インキ化学工業 (株) 製) (フッ素系)

W-2 : メガファック R 0 8 (大日本インキ化学工業 (株) 製) (フッ素及びシリコン系)

S-1 : 乳酸メチル

S-2 : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

S-3 : プロピレングリコールモノメチルエーテル

【0172】

上記のように調製したポジ型レジスト液をスピンコータを利用して反射防止膜 (D U V 4 2 - 6 B r e w e r S c i e n c e , I n c . 製) を塗布したシリコンウエハー上に均一に塗布し、120℃60秒間加熱乾燥を行い、膜厚0.1μmのポジ型レジスト膜を形成した。このレジスト膜に対し、K r F マイクロステッパーを用いラインアンドスペース用マスク (ライン幅150nm、ライン/スペース=1:1) を使用してパターン露光し、露光後すぐに110℃90秒間ホットプレート上で加熱した。更に2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロオキサイド水溶液で23℃にて30秒間現像し、30秒間純粋にてリンスした後、乾燥した。このようにして得られたシリコンウエハー上のパターンを下記の方法でレジスト性能を評価した。

【0173】

〔ラインエッジラフネス〕

ラインパターンの長手方向のエッジ5μmの範囲について、エッジがあるべき基準線からの距離を測長S E M ( (株) 日立製作所製 S - 8 8 4 0 ) により50ポイント測定し、標準偏差を求め、3σを算出した。値が小さいほど良好な性能であることを示す。

【0174】

〔現像欠陥評価試験〕

上記の様にして得られたレジストパターンについて、ケーエルエー・テンコール社製の K L A - 2 1 1 2 機により現像欠陥数を測定し、得られた1次データ値を測定結果とした。

【0175】

〔スカムの発生〕

線幅0.15ミクロンのレジストパターンにおける現像残さ (スカム) の残り具合で評価し、残さが観察されなかったものをA、かなり観察されたものをC、その中間をBとして評価した。

性能評価結果を表3に示した。

【0176】

【表3】

表 3

	ラインエッジ ラフネス (nm)	現像欠陥数	スカム
実施例 1	10.0	28	A
実施例 2	10.5	27	A
実施例 3	10.3	27	A
実施例 4	11.3	30	B
実施例 5	11.0	28	A
実施例 6	10.8	29	A
実施例 7	10.6	34	A
比較例 1	14.6	69	C

## 【0177】

表 3 の結果より、本発明の組成物は、ラインエッジラフネス及び現像性能が良好であることが判る。

## 【0178】

## 【発明の効果】

本発明により、ラインエッジラフネス、現像欠陥、スカムが改善されたポジ型レジスト組成物を提供することができる。



---

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	F I	テーマコード (参考)
C O 8 F 220/42	C O 8 F 220/42	
C O 8 F 232/08	C O 8 F 232/08	
H O 1 L 21/027	H O 1 L 21/30	5 O 2 R

(72) 発明者 水谷 一良

静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

(72) 発明者 漢那 慎一

静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

F ターム (参考) 2H025 AA01 AA02 AA03 AA04 AB16 AC04 AC08 AD03 BE00 BE10  
 BG00 CB08 CB14 CB16 CB41 CB43 CB45 FA17  
 4J100 AB07Q AC07Q AC53Q AC54Q AE09P AE38P AE39P AL08P AL26P AM03Q  
 AR09Q AR11Q BA01P BA01Q BA02Q BA03P BA03Q BA04P BA04Q BA05Q  
 BA06Q BA10P BA10Q BA14P BA14Q BA15P BA15Q BA16P BA16Q BA20P  
 BA20Q BA22P BA22Q BA29P BA29Q BA35P BA37P BA37Q BA38P BA38Q  
 BA40P BA40Q BA41P BA41Q BA53P BA53Q BB07Q BB18P BB18Q BC02P  
 BC02Q BC03P BC03Q BC04P BC04Q BC07P BC07Q BC08P BC08Q BC09P  
 BC09Q BC43P BC43Q BC48P BC48Q BC49P BC49Q CA01 CA04 JA38